UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE
ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE III

N° C.N.R.S.
AO 9335

THESE

PRESENTEE A

LA FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SAINT-JERÔME

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard BACHET

ETUDE EN INFRAROUGE LOINTAIN DES RAIES DE ROTATION PURE PERTURBEES PAR DES GAZ ETRANGERS COMPRIMES

Soutenue le 20 Décembre 1973 devant la Commission d'Examen:

MM. P. BOUSQUET	Président
G. AMAT	
R. COULON	Examinateurs
A. HADNI	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545827_0002

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE
ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE III

N° C.N.R.S.
AO 9335

THESE

PRESENTEE A

LA FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SAINT-JERÔME

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR
Gérard BACHET

ETUDE EN INFRAROUGE LOINTAIN DES RAIES DE ROTATION PURE PERTURBEES PAR DES GAZ ETRANGERS COMPRIMES

Soutenue le 20 Décembre 1973 devant la Commission d'Examen:

MM. P. BOUSQUET — Président

G. AMAT
R. COULON — Examinateurs
A. HADNI

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A la mémoire de la mère

A mon père

Je prie Monsieur le Professeur R. COULON de l'Université d'Aix-Marseille III de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il a bien voulu me réserver dans son laboratoire et pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée au cours de la direction de mes travaux de recherche.

Je remercie Monsieur le Professeur A. HADNI de l'Institut de Physique de Nancy pour le parrainage qu'il a bien voulu m'accorder et les excellents conseils et encouragements qu'il m'a prodigués.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur P. BOUSQUET de l'Université d'Aix-Marseille III en acceptant la présidence de la Commission d'Examen et je l'en remercie respectueusement.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur G. AMAT de l'Université d'Orsay d'avoir consenti à faire partie de ma Commission d'Examen et à Monsieur le Professeur L. GALATRY qui a pris la peine d'examiner mon manuscrit et de me faire part de ses observations et suggestions.

Je tiens à remercier Messieurs M. GIRAUD & J. POURCIN qui m'ont fait profiter de leur expérience et réflexions et qui m'ont toujours accordé leur amicale contribution.

Je remercie tout le personnel technique du laboratoire et en particulier Messieurs DEL PAPA & BALSAMO pour la réalisation des pièces mécaniques nécessaires à cette étude.

Mes remerciements vont enfin à Madame PELLETIER qui m'a apporté une aide très efficace dans l'accomplissement de mes travaux et à Mesdames BALSAMO , VISENTI et ULDRY qui , avec amabilité et compétence ont réalisé la dactylographie et le tirage de ce mémoire.

Cette étude n'a été possible que grâce à l'apport financier du Centre National de la Recherche Scientifique.

§§§

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE ...	4
I.1. DESCRIPTION DU SPECTROMETRE	6
I.1.1. L'optique	6
I.1.2. L'électronique	9
I.1.3. Le système à vide et les dispositions mécaniques retenues	10
I.2. ACCESSOIRES	11
I.2.1. Le bâti à pression	11
I.2.2. Cuves à gaz	12
I.2.3. Le thermostat	12
I.3. PERFECTIONNEMENTS APPORTES A CE SPECTROMETRE	12
I.3.1. Linéarisation en nombre d'ondes du défilement du spectre	13
I.3.2. Asservissement de l'ouverture des fentes du spectromètre à la rotation du réseau pour obtenir une résolution constante sur tout l'intervalle spectral exploré	15
I.3.3. Chaîne d'acquisition de données ..	16
CHAPITRE II : PROCEDES DE FILTRAGE ADOPTES - RESULTATS OBTENUS	18
II.1. FILTRAGE DES RADIATIONS PARASITES	20
II.1.1. Elimination des radiations inférieures à 28 microns	20
II.1.2. Suppression des radiations propres à l'infrarouge lointain et de fréquences harmoniques à celles étudiées	20
II.2. RESOLVANCES ATTEINTES PAR LE MONOCHROMATEUR	23
II.2.1. Spectre de la vapeur d'eau	23
II.2.2. Spectre de l'ammoniac	24

Pages

II.3. EXTENSION DU DOMAINE D'EXPLORATION DU SPECTROMETRE. FABRICATION DE RESEAUX.... 25

II.4. VERIFICATION DE LA LINEARISATION EN NOMBRE D'ONDES DU DEFILEMENT DU SPECTRE. EFFETS DE L'ASSERVISSEMENT DES FENTES... 26

CHAPITRE III: METHODE DE CORRECTION DES PROFILS SPECTRAUX ENREGISTRES 28

III.1. METHODE DE LA LARGEUR EQUIVALENTE 29

III.2. METHODE DE LA PSEUDO-DECONVOLUTION UTILISEE 31

III.3. TESTS APPLIQUES A LA METHODE DE PSEUDO-DECONVOLUTION 34

III.3.1. Etude à concentration constante 34

III.3.2. Analyse du cas où le nombre de molécules de gaz absorbant reste invariable 37

III.4. UTILISATION DES DONNEES FOURNIES PAR LA CHAINE AUTOMATIQUE. RELEVEMENT DE LA RESOLVANCE APPARENTE DU MONOCHROMATEUR PAR LA PSEUDO-DECONVOLUTION 38

CHAPITRE IV : EXPOSE SUCCINCT DE LA THEORIE D'ANDERSON ET HYPOTHESES COMPLEMENTAIRES 39

IV.1. THEORIE D'ANDERSON 40

IV.1.1. Rappel de ses principales hypothèses et de leurs conséquences. 40

IV.1.2. Formules fondamentales de cette théorie 41

IV.2. HYPOTHESES COMPLEMENTAIRES 47

IV.2.1. L'hypothèse de Fiutak et Van Kranendonk 48

IV.2.2. Introduction d'un potentiel d'échange 49

IV.2.3. L'hypothèse de la trajectoire "incurvée" 50

Pages

CHAPITRE V : ETUDE DES ELARGISSEMENTS DES RAIES DE ROTATION EN INFRAROUGE LOINTAIN 52

V.1. ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DU SPECTRE DE ROTATION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE ANHYDRE 55

V.1.1. Etude expérimentale 55

V.1.2. Etude théorique des élargissements des raies de HF par les gaz rares. Comparaison avec les résultats expérimentaux 63

V.1.3. Etude théorique des élargissements des raies de HF par les molécules diatomiques homopolaires. Comparaison avec les résultats expérimentaux 69

V.1.4. Elargissements des raies de HF par l'anhydride carbonique 75

V.2. ETUDE DES ELARGISSEMENTS DE LA RAIE DE ROTATION A 19 cm^{-1} de NH_3 PERTURBEE PAR DES GAZ ETRANGERS COMPRIMES 75

V.2.1. Etude expérimentale 75

V.2.2. Etude théorique 76

CONCLUSION 79

ANNEXE I I

ANNEXE II III

ANNEXE III VII

ANNEXE IV X

BIBLIOGRAPHIE XI

§§§

INTRODUCTION

La détermination des forces responsables des interactions moléculaires pose un problème toujours d'actualité.

L'un des moyens dont nous disposons pour examiner ces interactions, est l'observation spectroscopique des perturbations qu'elles apportent aux profils des raies spectrales.

L'infrarouge lointain, domaine des radiations de longueurs d'onde comprises entre 50 et 1000 microns, par la possibilité qu'il offre d'analyser le spectre de rotation pure des molécules simples (diatomiques ou toupies symétriques en particulier), sans avoir à tenir compte des effets de vibration, constitue un domaine propice à l'étude de ces forces.

Certes, les microondes, par les techniques utilisées, fournissent des résolvances très élevées, sans doute mieux adaptées à la mise en évidence des altérations subies par les profils spectraux. Mais comme la plupart des molécules diatomiques hétéropolaires ont leur spectre de rotation dans la gamme des ondes sub-millimétriques, les mesures relevées dans ce domaine spectral, malgré leur imprécision relative, sont toujours intéressantes et leur comparaison avec les prévisions théoriques, plus fructueuses que celles effectuées sur les microondes. En effet, les échanges d'énergie induits par les chocs dans le domaine des hyperfréquences sont suffisamment faibles pour que la théorie des impacts d'ANDERSON /1/ qui régit la forme des raies spectrales élargies par collision, se ramène, en définitive, à la formulation simplifiée de BIRNBAUM /2/, dans laquelle, ces variations d'énergie induites par collision sont considérées comme nulles ($k = 0 \Rightarrow f(k) = 1$) de sorte que l'on ne peut pratiquement pas vérifier si les expressions fournies par la théorie d'Anderson pour les fonctions $f(k)$ sont exactes.

L'équipement technologique, maintenant disponible en infrarouge lointain, a permis de réaliser de telles mesures. On pourra d'ailleurs facilement se convaincre des

progrès accomplis dans ce domaine spectral, longtemps réputé difficile, et de l'intérêt qu'il suscite de plus en plus actuellement, en se rapportant à la bibliographie rassemblée par PALIK /3/ et couvrant les années 1892 à 1969 ainsi qu'aux nombreuses publications de HADNI /4/, dont la contribution aux études dans l'infrarouge lointain a été considérable.

Le présent mémoire est consacré à la détermination, par les procédés de la spectroscopie classique à réseau, des demi-largeurs des raies de rotation pure de deux molécules optiquement actives:

- l'une, diatomique : HF
- l'autre, toupie symétrique : NH_3

perturbées par des gaz étrangers comprimés.

Dans le souci d'alléger autant que possible la formulation théorique de ces élargissements, nous avons utilisé les perturbateurs, de structure relativement simple, suivants:

- monoatomiques : He, Ne, A, Kr
- diatomiques homopolaires : H_2, D_2, N_2
- triatomique, linéaire : $C0_2$
- tétraédrique : CH_4
- hexaédrique : SF_6

Pour mener à bien ce travail, notre premier soin a été de concevoir et réaliser, de toutes pièces, un spectromètre spécialement adapté à ce genre d'étude ; de choisir et mettre au point son système d'élimination des radiations "parasites" de courtes longueurs d'onde ; de relever ses performances effectives en observant des spectres types : H_20 - NH_3 - C0; de le doter ensuite d'un appareillage permettant la manipulation, sans danger, de gaz aussi corrosifs et toxiques que le gaz fluorhydrique.

Dans une seconde étape, avant de procéder aux mesures proprement dites, nous nous sommes efforcés d'adapter à nos conditions de travail une méthode de "pseudo déconvolution" permettant, par l'intermédiaire d'un calcul numérique effectué

sur ordinateur, de nous affranchir des effets de la fonction d'appareil.

Enfin nous avons comparé les résultats expérimentaux obtenus aux prévisions de la théorie d'ANDERSON /1/ en examinant chacune des hypothèses complémentaires émises à ce jour et destinées à en étendre le domaine interprétatif.

§§§

CHAPITRE I

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE

INTRODUCTION

De nombreux chercheurs ont réalisé ces dernières années /5 à 20/ et mis au point des spectromètres à réseau pour l'infrarouge lointain. Certes, la plupart de ces appareils ne peuvent, à quelques exceptions près, rivaliser avec les interféromètres actuellement en service /21 à 25/ . Cependant, comme le spectre qu'ils délivrent est accessible immédiatement, sans avoir recours à un calculateur digital ou analogique, ils peuvent rendre de grands services dans les études qui n'exigent que des résolutions moyennes (sensiblement 0,5 cm^{-1}).

C'est la construction d'un tel instrument, plus particulièrement adapté à l'étude des gaz, qui nous a été proposée comme premier sujet d'étude.

Par une analyse des différents appareils existants, nous avons dégagé les critères auxquels doit répondre un tel instrument et retenu les solutions qui nous ont paru les meilleures.

Dans ce premier chapitre, nous nous bornerons à une description sommaire de l'appareil, en indiquant des particularités susceptibles d'intéresser les utilisateurs de l'infrarouge lointain.

Cette description est complétée par l'énumération des différents accessoires nécessaires à l'étude des gaz.

Nous indiquerons en outre les perfectionnements que nous avons apportés ultérieurement à ce spectromètre et qui se traduisent par :

- la linéarisation en nombre d'ondes du défilement du spectre enregistré

- la conservation constante de l'intervalle spectral résolu, sur tout un domaine spectral exploré, par l'asservisse-

ment de l'ouverture des fentes à l'angle de rotation du réseau

- l'adaptation d'une chaîne d'acquisition de données sous forme digitale permettant d'automatiser entièrement le processus d'exploitation des résultats donnés par l'appareil.

I.1. DESCRIPTION DU SPECTROMETRE /26/

Le spectromètre réalisé permet l'étude de toutes les longueurs d'onde comprises entre 40 et 1000 microns,avec une bonne pureté spectrale et une résolvance convenable. Le principe général de l'appareil est schématisé figure n° 1.

I.1.1. L'optique

Nous nous sommes efforcés de respecter les règles de l'optique instrumentale, règles tout aussi indispensables dans cette région des grandes longueurs d'onde que dans celle du visible. Aussi avons-nous imposé au montage les conditions suivantes:

- le réseau est utilisé sur toute sa surface : c'est lui qui diaphragme le faisceau
- le réseau est uniformément éclairé
- le spectre enregistré est celui d'ordre un
- la modulation s'effectue en un point de resserrement du faisceau
- le montage est aisément transformable
- l'ensemble est logé dans une seule enceinte à vide de dimensions réduites.

La figure n° 2 donne le schéma optique de l'instrument ; on y voit les dispositions particulières retenues.

a) Le bloc source

La source est une lampe à vapeur de mercure haute pression (Philips HPK 125).

Son image, en vraie grandeur, est projetée sur la fente d'entrée F_1 du monochromateur, M_2 conjugue M_1 (pupille d'entrée) et M_3 ; tous trois sont des miroirs sphéri-

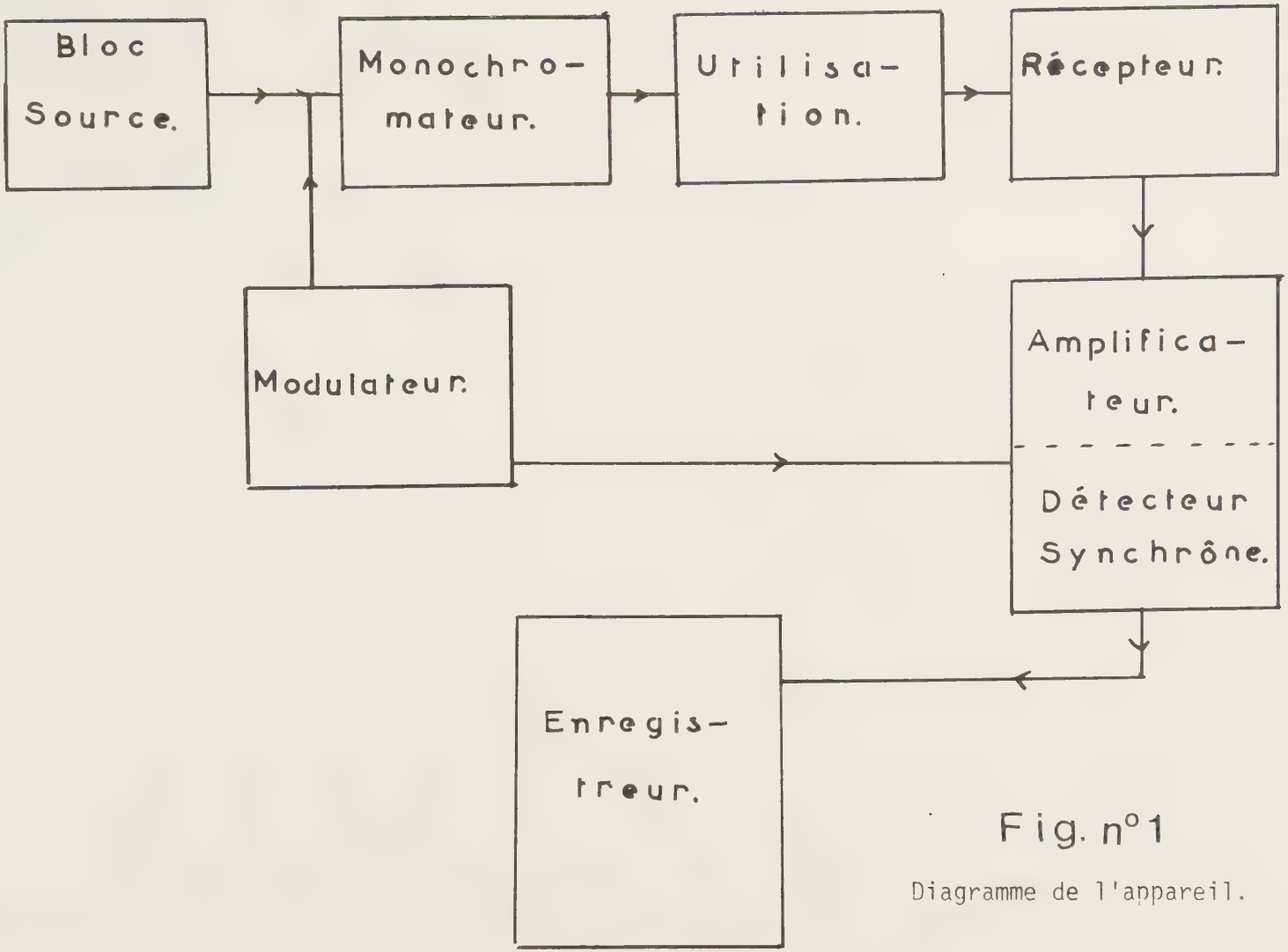


Fig. n°1

Diagramme de l'appareil.

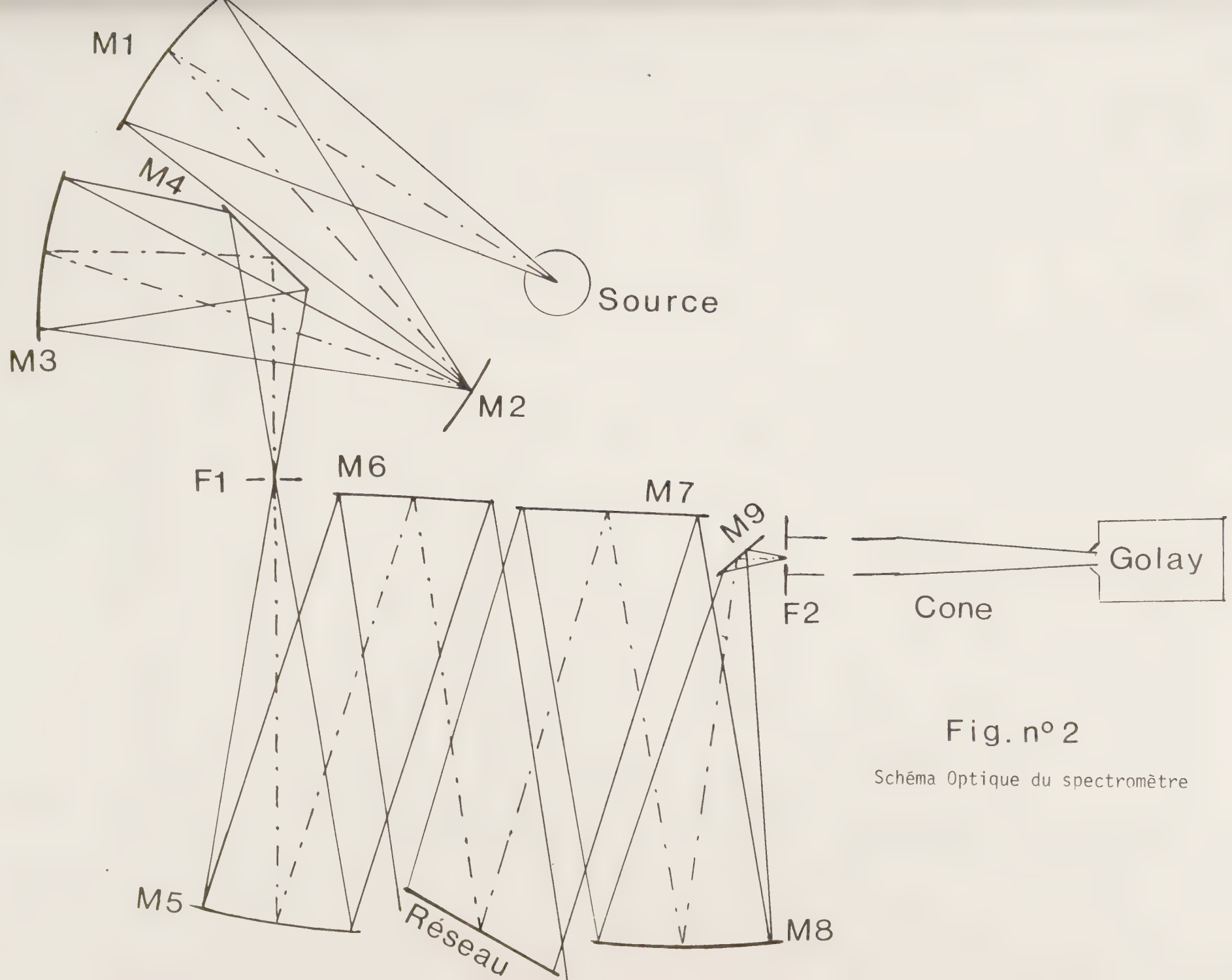


Fig. nº 2

Schéma Optique du spectromètre

ques de même rayon de courbure. M_1 et M_3 sont utilisés sous des incidences faibles et égales de signes contraires : cela réduit au maximum les aberrations.

b) Le monochromateur

F_1 est au foyer de M_5, ce dernier joue le rôle de collimateur (distance focale : 180 mm) et conjugue M_1 avec le réseau (68,6 × 68,6 mm) dont l'éclairement se trouve ainsi uniformisé. M_8, objectif de chambre, focalise le faisceau sur la fente de sortie F_2 . Sur M_6 et M_7 on dispose de faisceaux quasi-parallèles.

Comme on le voit, ce montage s'écarte quelque peu du "Czerny Turner" classique mais en conserve néanmoins tous les avantages : les aberrations d'inclinaison des deux miroirs se compensent /27/.

c) L'ensemble condenseur-récepteur

C'est un cône de révolution (condenseur) qui ramène les dimensions de la fente de sortie F_2 du monochromateur à celles de la cible d'un détecteur pneumatique de Golay. On peut éventuellement intercaler entre F_2 et le cône une cuve à gaz (haute pression si nécessaire) à travers laquelle le flux de radiation est conduit par un guide de lumière cylindrique.

d) Quelques remarques pratiques

1.- Dimensions des miroirs

Les dimensions des miroirs ont été calculées d'après des considérations trigonométriques simples analogues à celles utilisées par P. DELORME /28/.

Une différence toutefois à signaler : ce dernier a pris pour "hauteur" des miroirs celle du réseau de

diffraction. Comme la longueur des fentes est importante, on perd ainsi tous les rayons marginaux du faisceau de radiation. Dans notre montage, le réseau est conjugué (grandissement un) avec M_1, donc avec M_3; par suite, le faisceau réfléchi par M_5 est légèrement convergent. Si M_1 et M_3 doivent avoir la même hauteur que le réseau, rien n'empêche d'augmenter la hauteur de M_5 pour récupérer tous les rayons marginaux. La figure n°3 schématise très simplement ce point de vue et fournit immédiatement la hauteur de M_5 , M_6 , M_7 et M_8 .

2.- Dimensions du cône

La condition d'émergence d'un rayon lumineux arrivant avec un angle d'incidence V sur un cône de longueur infinie est donnée /29/ par :

$$\sin V = \frac{s}{S}$$ (voir figure n°4)

Comme la cible du Golay, s , a trois millimètres de diamètre, connaissant l'ouverture du monochromateur, on obtient immédiatement la valeur maximum de S.

Nous avons effectué divers essais empiriques sur la longueur et l'ouverture du cône pour déterminer les conditions de son rendement optimum.

Dans notre cas particulier, c'est-à-dire pour un angle d'incidence de 14 degrés, les meilleurs résultats ont été atteints avec un cône de 85 mm de longueur et 14 mm de diamètre d'ouverture. On rejoint là, les conclusions de LOEWENSTEIN et Col. /30/ qui préconisent l'emploi de cônes courts.

3.- Réalisation simple de cônes

Deux méthodes, mettant en oeuvre des résines thermodurcissables, ont été essayées :

[illegible]

[illegible] avec N_2 [illegible] avec N_1, par suite, le [illegible] est [illegible]. Si N_1 [illegible] N_2 [illegible] hauteur que le [illegible], rien n'empêche d'augmenter la [illegible]

schématise très simplement ce [illegible] la hauteur de N_4, N_5 [illegible]

[illegible]

[illegible] d'éloignement [illegible] avec un angle d'incidence V sur un cône de longueur infinie est donnée /29/ par :

[illegible]

Comme la [illegible] a trois millimètres de diamètre, [illegible] monochromateur, on obtient immédiatement la valeur maximum de S.

Nous avons effectué divers essais empiriques sur la longueur et l'ouverture du cône pour déterminer les conditions de son rendement optimum.

Dans notre cas particulier, c'est-à-dire pour un angle d'incidence de 14 degrés, les meilleurs résultats ont été atteints avec un cône de 85 mm de longueur et 14 mm de diamètre d'ouverture. On rejoint là, les conclusions de LOEWENSTEIN et Col. /30/ qui préconisent l'emploi de cônes courts.

3.- Réalis[illegible]

Deux méthodes, mettant en oeuvre des résines thermodurcissables, ont été essayées :

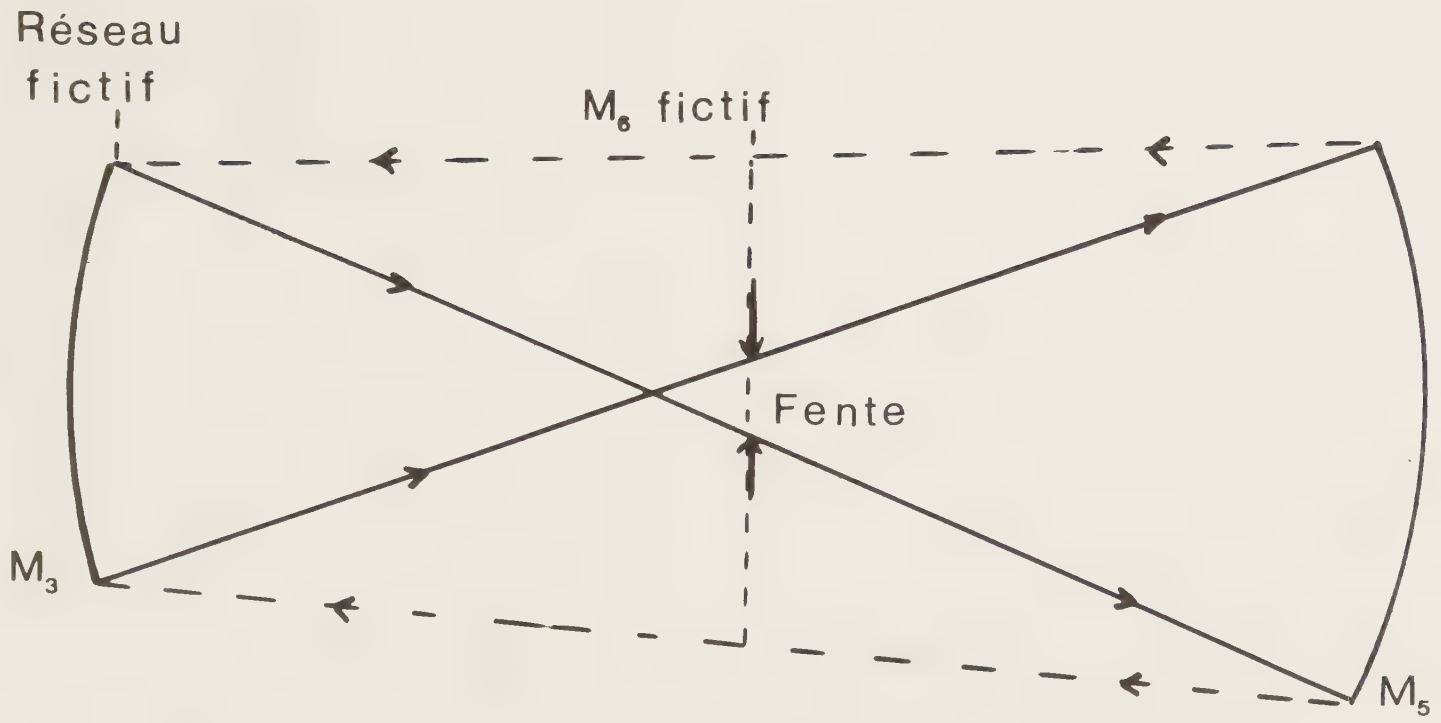
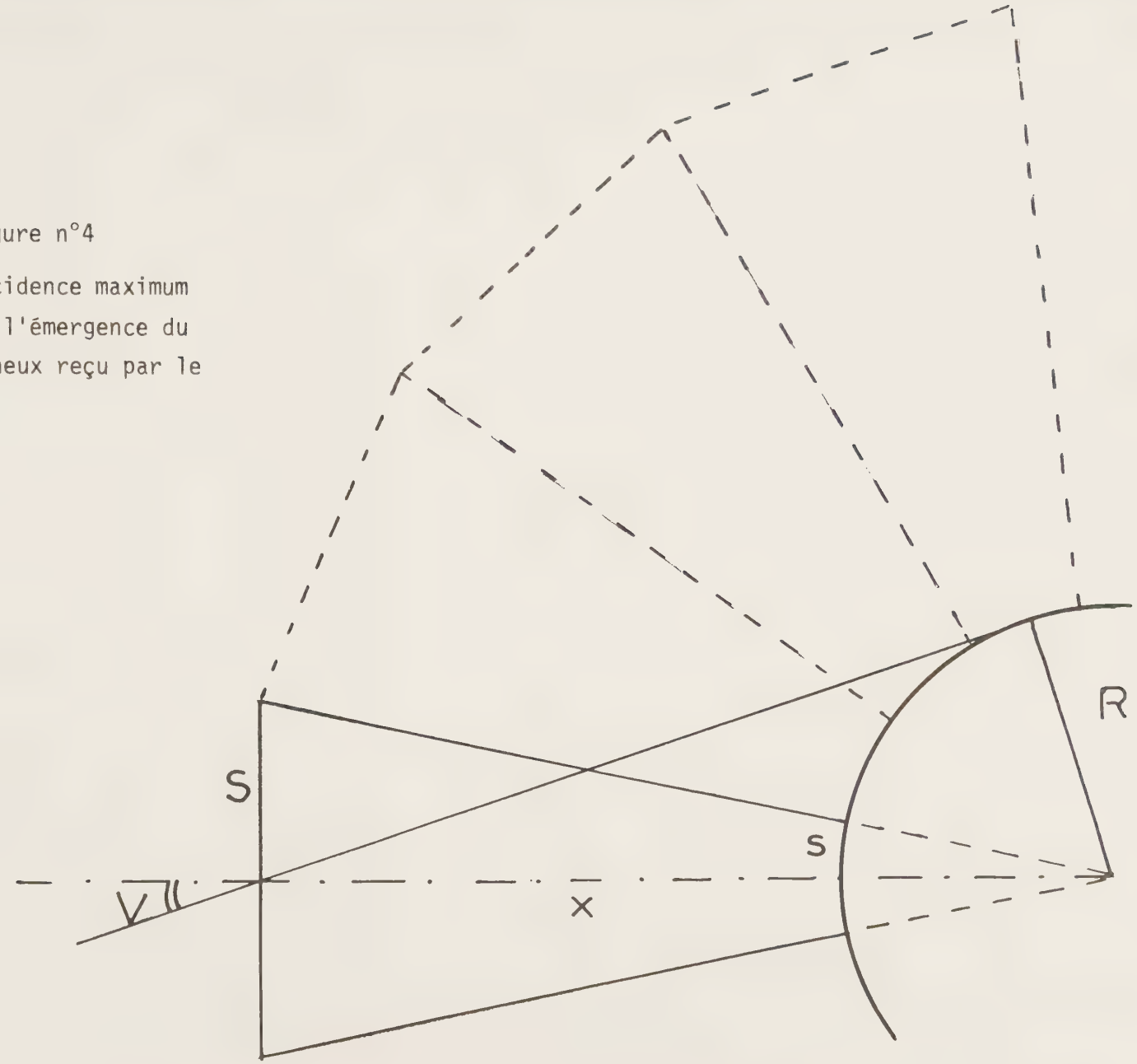


Figure n° 3

Détermination des dimensions des miroirs compte tenu de la hauteur des fentes

Figure n°4

Angle d'incidence maximum permettant l'émergence du rayon lumineux reçu par le cône.



- Dans la première, les cônes femelles sont moulés sur des cônes mâles (réalisés au tour) en duralumin . Les formes femelles ainsi obtenues sont ensuite, pour rendre leur surface interne réfléchissante, chemisées d'une feuille d'aluminium ou de cuivre de 20 microns d'épaisseur environ, préformée sur le cône mâle.

- Dans la seconde, un moule plus élaboré permet d'obtenir des demi-cônes que l'on ajuste ensuite au tour à polir pour reconstituer le cône final; l'intérieur des deux demi-cônes est cuivré par évaporation sous vide avant assemblage ; étant donné le mauvais rendement obtenu par ce procédé, nous envisageons, à l'avenir, d'aluminer ces demi-cônes.

Ces deux méthodes ont l'avantage de conserver intactes les matrices dont l'empreinte seule est utilisée.

I.1.2. L'électronique

Pour profiter des avantages considérables et bien connus de la détection synchrone, le faisceau infrarouge est haché par les pâles d'un modulateur placé au voisinage direct de la fente d'entrée du monochromateur. La modulation s'effectue donc par transmission.

L'unité électronique retenue est celle d'Unicam, entièrement transistorisée; la détection synchrone est pilotée par un signal émis par le modulateur. Les constantes de temps originelles du circuit de filtrage électronique peuvent être modifiées par l'adjonction d'un condensateur supplémentaire.

Un enregistreur potentiométrique MECI, à cinq sensibilités (1 à 25 millivolts) reçoit le signal amplifié. A ce signal se superpose une impulsion commandée par la rotation du réseau, et fournie, grâce à un circuit auxiliaire, par une pile de 1,5 volt; cette impulsion apparaît sur l'en-

registrement sous la forme d'un top qui repère la position du réseau tous les demi-degrés.

I.1.3. Le système à vide et les dispositions mécaniques retenues

Pour éliminer la vapeur d'eau, fort gênante dans ce domaine spectral, l'ensemble de l'optique est enfermé dans une enceinte rectangulaire étanche. C'est un joint plat,en néoprène de deux millimètres d'épaisseur, placé sous le couvercle qui assure cette étanchéité.

Le récepteur pneumatique est logé dans un récipient de petites dimensions susceptible d'être, à volonté, rattaché directement à l'enceinte principale ou relié à celle-ci par l'intermédiaire des différentes cuves utilisées, suivant la nature des études entreprises. Un circuit de refroidissement par eau courante stabilise le détecteur et améliore ses performances /4, 31/.

Une pompe à palettes à deux étages, de la Maison Baudoin, vide ces deux enceintes en quelques minutes; une jauge de Mac Leod sert de témoin. Un vide de 0,1 torr est suffisant pour éliminer l'absorption atmosphérique.

Les dimensions du spectromètre étant appelées à varier suivant les cuves utilisées il s'ensuit que, pour se libérer des vibrations nuisibles au bon fonctionnement du récepteur, la platine principale, le récipient contenant le détecteur et éventuellement la cuve à gaz employée, reposent sur un cadre métallique, lui-même relié par des amortisseurs à un bâti rigide portant l'ensemble.

Dans l'enceinte principale, les supports des miroirs et des fentes sont montés sur des embases magnétiques à rupteur. Leur déplacement est facile, leur positionnement immédiat. Seul, à cause de son système d'entraînement qui a né-

cessité le perçage de la platine, le réseau est définitivement fixé.

Ces dispositions mécaniques font qu'à tout moment, l'optique peut être modifiée, autorisant ultérieurement (comme cela sera illustré plus loin), toute transformation utile ou indispensable à l'amélioration des conditions expérimentales.

I.2. ACCESSOIRES

Le spectromètre est complété par un circuit permettant la manipulation des gaz, de cuves appropriées et d'un thermostat stabilisant la température de la cuve.

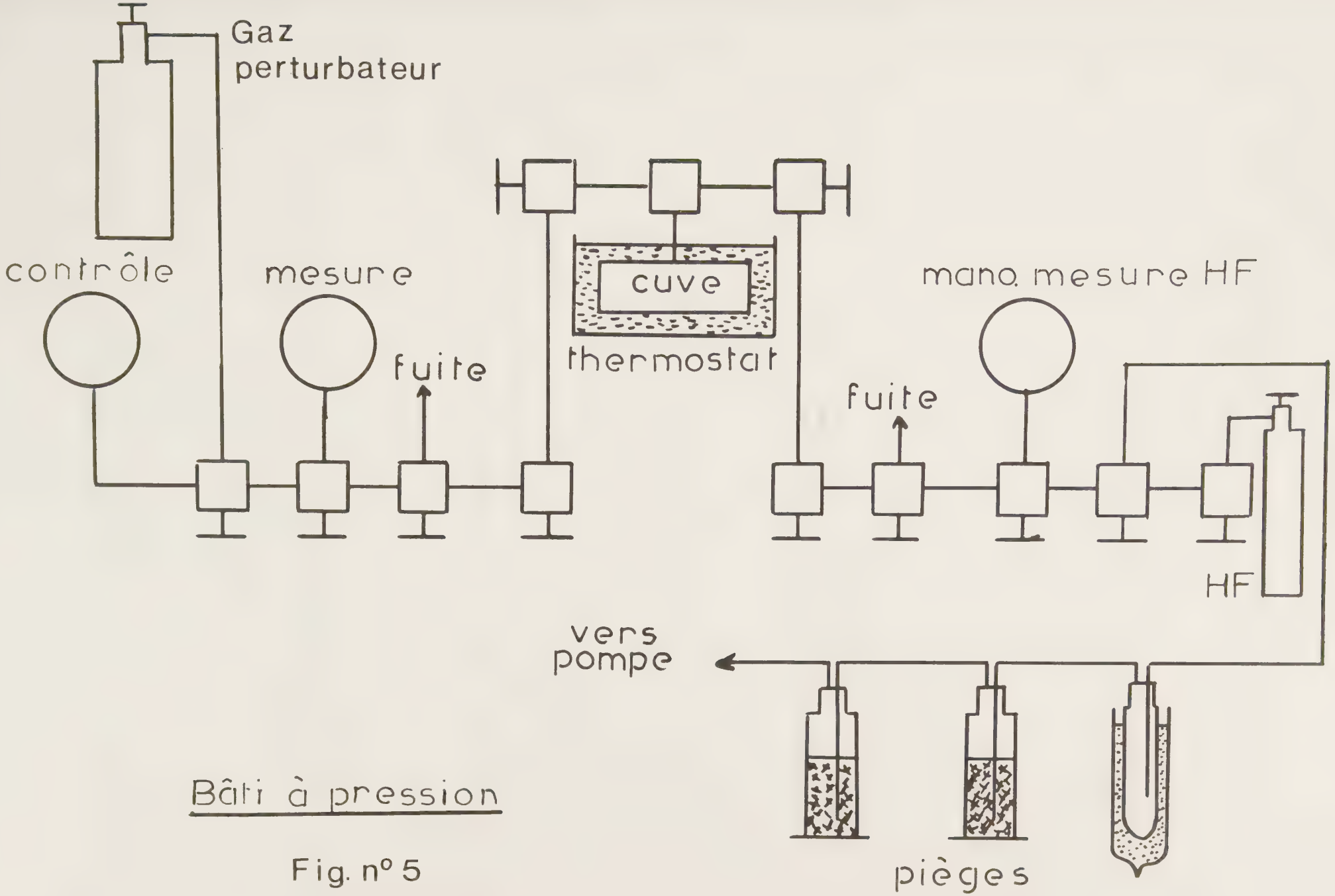
I.2.1. Le bâti à pression

La figure n°5 montre le dispositif qui sert à remplir, vider et contrôler les cuves. Toutes les pièces de ce bâti sont en acier inoxydable.

Par mesure de sécurité, le circuit d'amenée du gaz perturbateur est distinct de celui du gaz perturbé . La partie "perturbateur" (haute pression) est équipée de vannes fournies par la Compagnie Auxiliaire Industrielle, celle du "gaz perturbé" (basse pression), de vannes provenant des Etablissements Prolabo; l'orifice de passage de ces dernières étant plus grand, l'évacuation de la cuve en est facilitée.

Ces deux types de vannes se sont, à l'usage , avérées peu fiables (fuites fréquentes sous pointeaux);aussi avons-nous doté la cuve de vannes américaines fournies par la Société Corblin qui, contrairement aux autres modèles, ont un pointeau libre: l'arrachement du métal de l'embase du pointeau est ainsi évité.

La pression du perturbateur est contrôlée par des manomètres à tube Bourdon, celle du gaz perturbé, par un capteur de pression Bell-Howell de 0 à 10 psia (10 psia ≃ 0,7



Bâti à pression

Fig. n° 5

bar absolu). Ce capteur a nécessité la fabrication par nos soins d'une alimentation stabilisée à circuits intégrés et l'utilisation d'un suiveur de spot Séfram.

Pour éviter une corrosion toujours possible lors de l'utilisation de HF, la partie "gaz perturbé" est laissée en permanence sous vide.

I.2.2. Cuves à gaz

Nous avons utilisé deux types de cuves à gaz.

- Une cuve basse pression, figure n°6, constituée d'un tube de cuivre de 80 cm de long, obturé à ses extrémités par des fenêtres en polyéthylène, dont l'intérieur constitue le guide de lumière. Elle a servi pour des spectres d'observation sur NH_3, CO, SF_6.

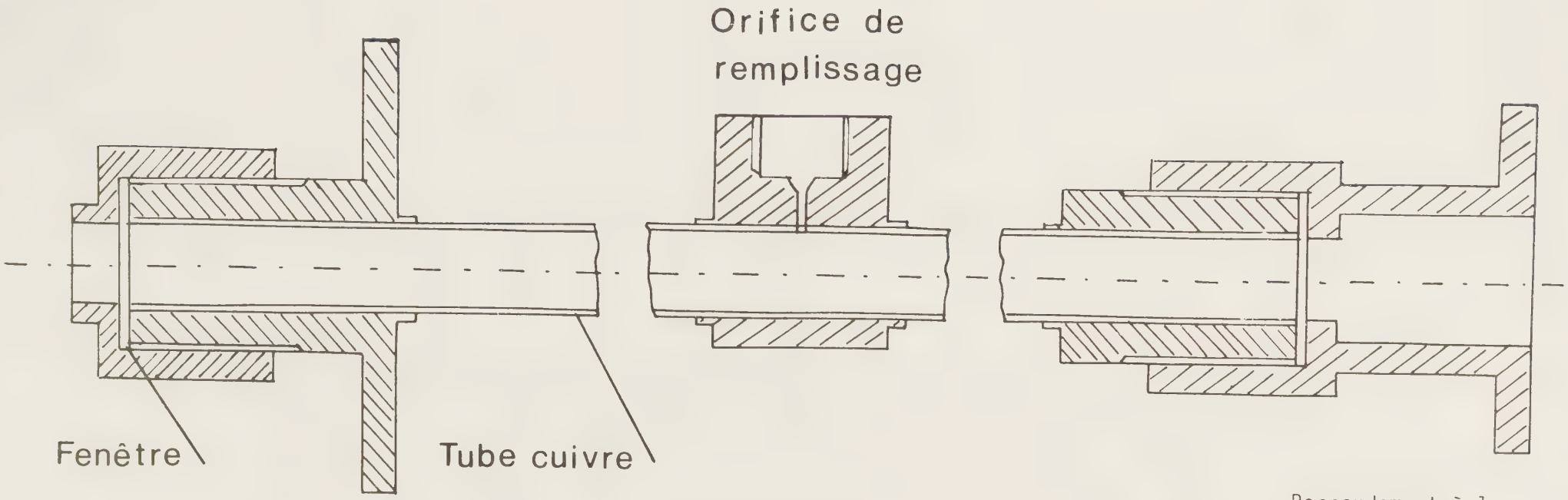
- Une cuve haute pression, figure n°7, de longueur utile variable (0-10 cm et 10-20 cm avec un autre corps de cuve) employant des joints autoserreurs en téflon et pouvant être équipée, au choix, de fenêtres en quartz cristallin taillé perpendiculairement à l'axe optique ou de fenêtres en polyéthylène haute densité. L'étanchéité sous les fenêtres de quartz est assurée par des joints toriques en viton. C'est cette cuve que nous avons adoptée pour nos études sur les perturbations.

I.2.3. Le thermostat

La cuve à gaz est placée dans une enceinte isolée où circule de l'eau maintenue à 30 °C, à mieux d'un dixième de degré près, par un thermostat Lauda.

I.3. PERFECTIONNEMENTS APPORTES A CE SPECTROMETRE

Il ne nous a pas été possible de compléter initialement notre spectromètre par une chaîne d'acquisition de



Cuve à gaz
basse pression

Fig. n° 6

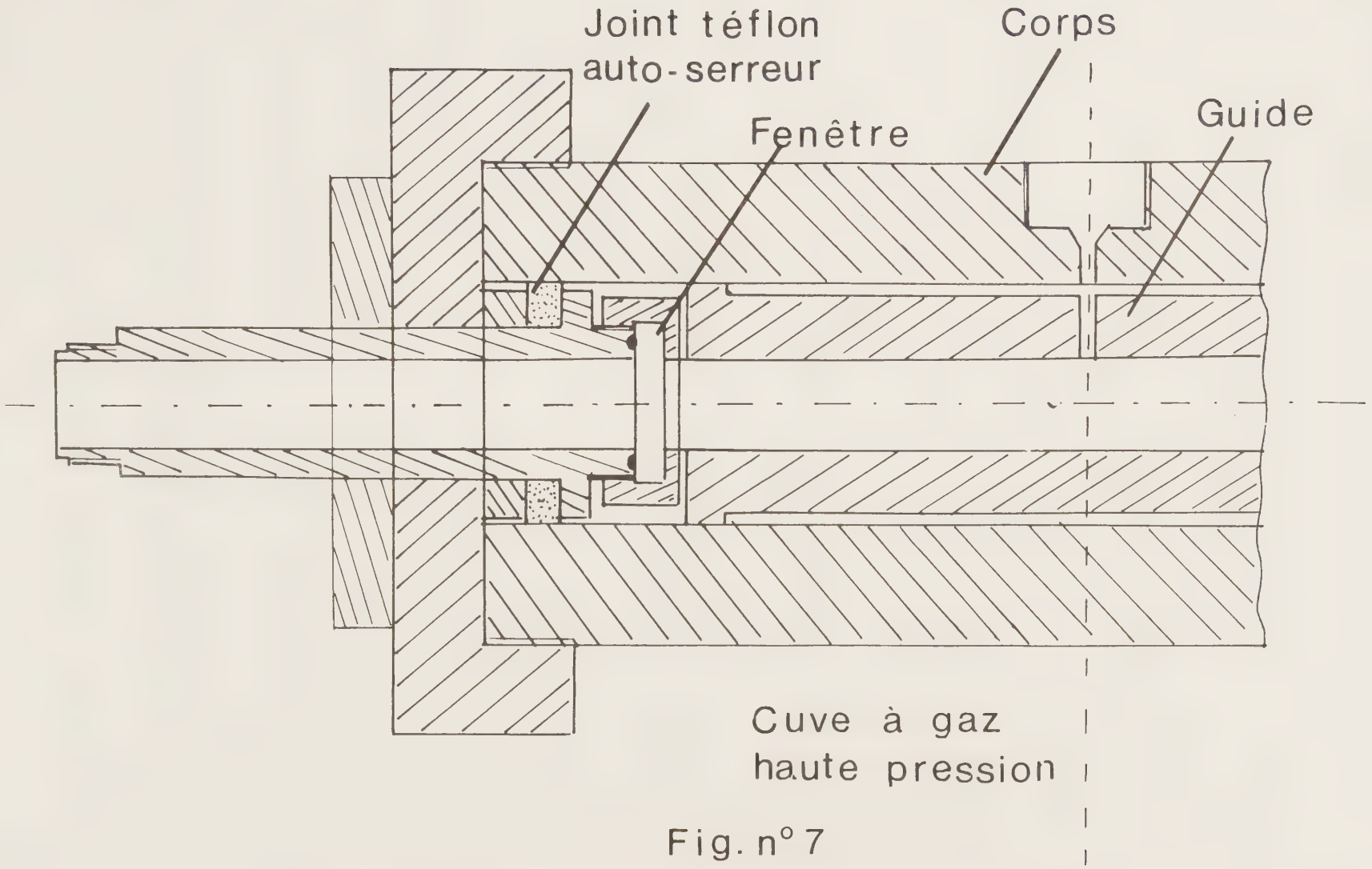

Joint téflon
auto-serreur
Corps
Guide
Fenêtre
Cuve à gaz
haute pression

Fig. n° 7

données sous forme digitale permettant de l'automatiser entièrement, en disposant d'informations "codées" susceptibles d'être déchiffrées, sans transcription, par un ordinateur. Ce n'est que récemment que nous avons pu effectuer cet achat et que l'automatisation est devenue possible.

Comme jusque là, les données étaient relevées à la main, il importait peu que le spectre soit ou non linéarisé en nombre d'ondes, de même qu'il n'était pas absolument indispensable d'avoir une résolution constante sur tout l'intervalle spectral exploré; mais à partir du moment où la mesure devenait automatique, ces deux conditions s'imposaient; aussi nous nous sommes attachés à les réaliser sur notre appareil.

I.3.1. Linéarisation en nombre d'ondes du défilement du spectre

En se rapportant à la figure n°8 la relation classique donnant la longueur d'onde diffractée par un réseau se transforme aisément et devient :

$$\lambda = \frac{2b.\sin\theta.\cos\varepsilon}{K}$$

ou en nombre d'ondes :

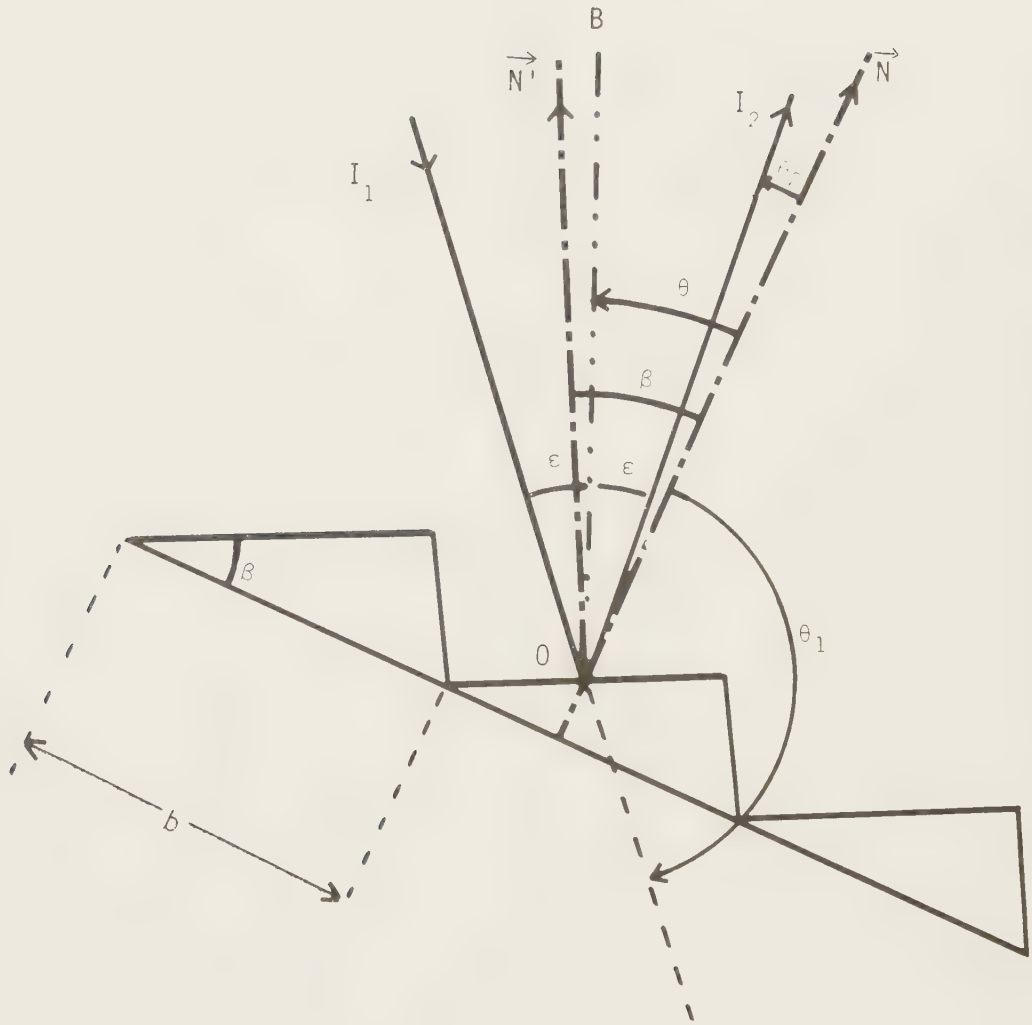
$$\nu = \frac{K}{2b.\sin\theta.\cos\varepsilon} = \frac{K_1}{\sin\theta} \qquad (1)$$

K étant l'ordre de diffraction.

Le problème se ramène donc à trouver un procédé qui permette de transformer le mouvement en $\frac{1}{\sin\theta}$ en mouvement linéaire.

La figure n°9 représente un montage classique sur lequel,

$$\frac{1}{\sin\theta} = \frac{X}{L}$$



OI_1 : rayon incident
OI_2 : rayon diffracté
ON' : normale à la grande facette du réseau
ON : normale au réseau
OB : bissectrice de (I_1OI_2)
b : pas du réseau

Figure n°8

Transformation de la formule classique des réseaux

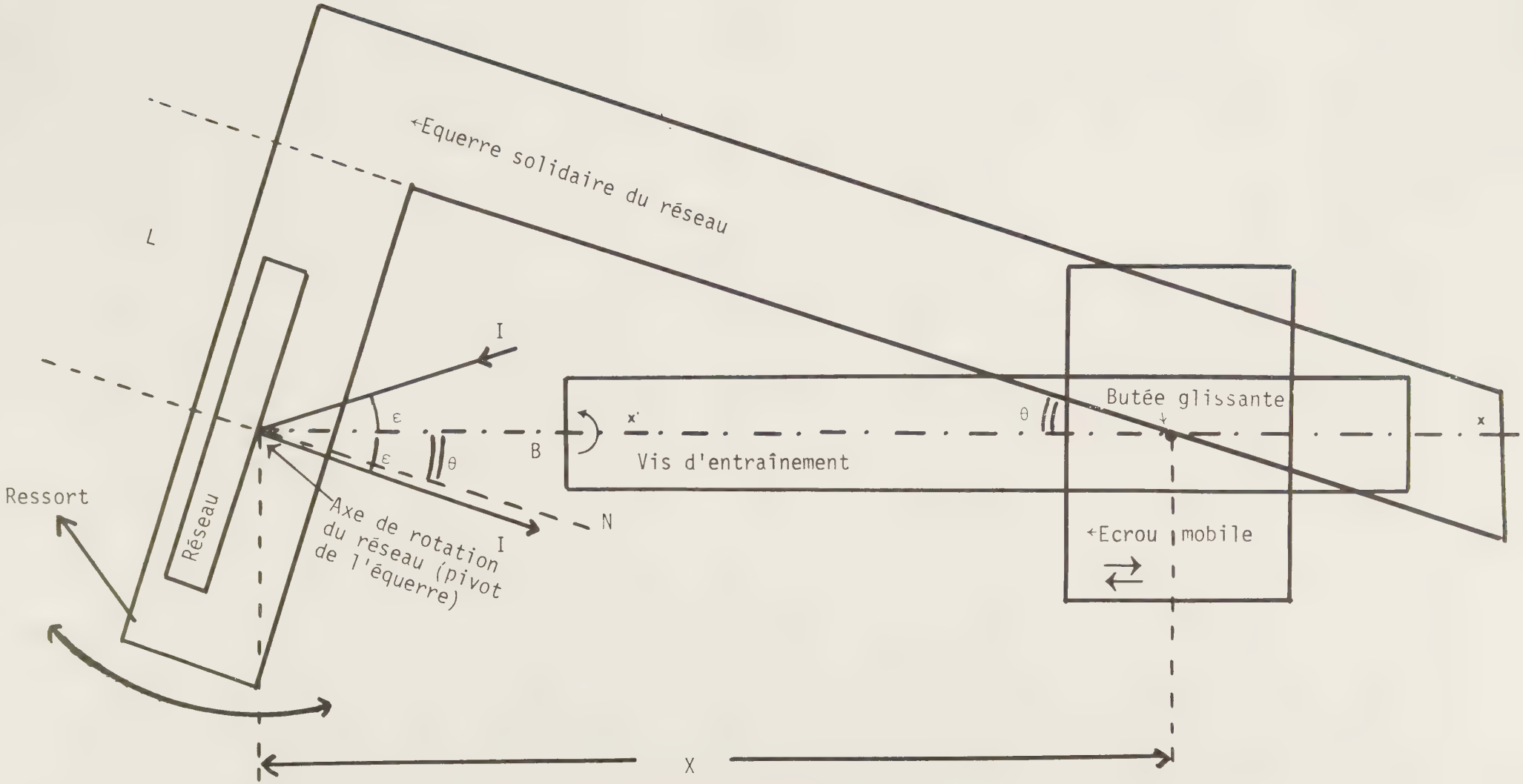

Equerre solidaire du réseau
L
I
ε
ε
θ
B
x'
θ
Butée glissante
x
Vis d'entraînement
Ressort
Réseau
Axe de rotation du réseau (pivot de l'équerre)
I
N
Ecrou mobile
X

Figure n°9

si L demeure constant, le résultat cherché est atteint:c'est la variation uniforme de X dans le temps qui rend linéaire le défilement du spectre en nombre d'ondes.

Pratiquement, cette opération s'obtient en fixant à l'axe de rotation du réseau une branche d'équerre rectifiée dont l'autre branche vient porter, en permanence, sur une butée solidaire d'un écrou qui se déplace longitudinalement,d'un mouvement uniforme, sous l'action de la rotation d'un axe en invar fileté xx'.

Dans notre cas particulier, nous avons pris L = 5 cm, un axe fileté de 17 cm, un écrou de 4 cm de long. Ces dispositions se traduisent en définitive, par l'exploration du domaine angulaire de rotation du réseau qui s'étend de 18 à 60 degrés.

Pour des raisons de commodité, un petit moteur Crouzet entraîne l'axe fileté par l'intermédiaire de jeux d'engrenages qui permettent de modifier la vitesse de rotation.

De plus, un moteur universel auxiliaire, à inverseur de sens de marche, positionne rapidement l'écrou en un point quelconque de sa course repéré par un compteur réversible. Enfin un contact en butée que l'on peut déplacer, excite un relais qui coupe l'alimentation du micromoteur, arrête le déroulement de la bande de papier graphique et actionne deux petits électro-aimants qui relèvent la plume de l'enregistreur.

La rotation de l'axe déclanche, périodiquement, deux microinverseurs dont l'un donne à la chaîne l'ordre de prélever la mesure, l'autre commande la production du top qui apparaît sur l'enregistrement du spectre.

La photo n°1 montre ce montage une fois terminé.

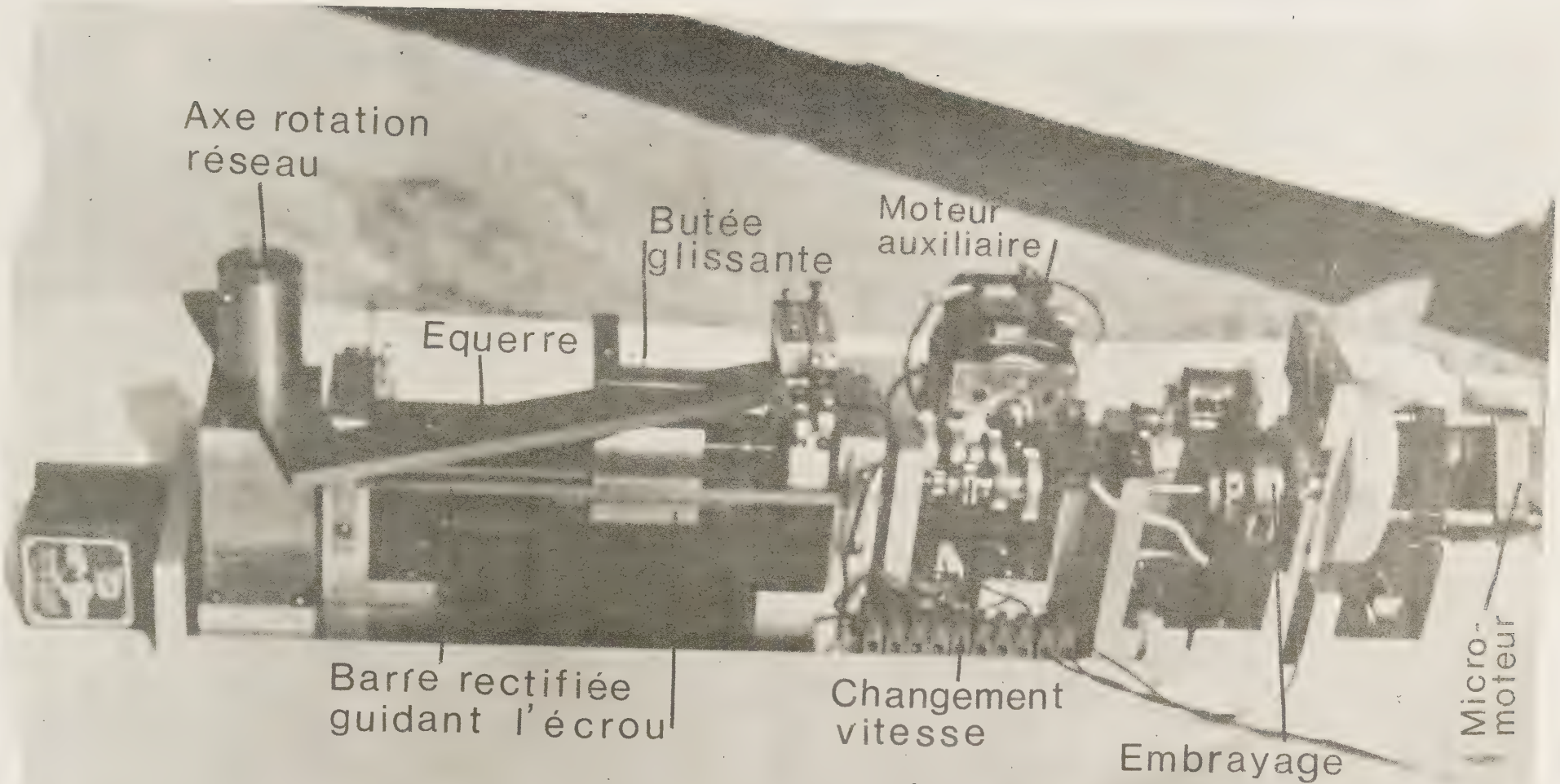


Photo n° 1 : Vue du système de linéarisation

I.3.2. Asservissement de l'ouverture des fentes du spectromètre à la rotation du réseau, pour obtenir une résolution constante sur tout l'intervalle spectral exploré

En dérivant l'équation (1), il vient :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta\theta}{\text{tg } \theta}$$

$\Delta\theta$ = limite de résolution angulaire = $\Delta\theta_o + \Delta\theta_m$

$\Delta\theta_o$ est lié à la largeur de la fente x du spectromètre

$\Delta\theta_m$ à la vitesse de rotation du réseau et à la constante de temps du circuit électronique de filtrage.

En choisissant convenablement ces deux derniers paramètres, on peut négliger $\Delta\theta_m$.

Des considérations géométriques montrent que :

$$\Delta\theta_o = \frac{x}{f}$$

f = distance focale du collimateur

donc,

$$\Delta\nu = \frac{x}{f \text{ tg } \theta} \nu$$

et en remplaçant ν :

$$\Delta\nu = \frac{x}{f \text{ tg } \theta} \cdot \frac{K}{2b \sin \theta \cos \varepsilon} = \frac{K_2 . x}{\sin \theta \text{ tg } \theta}$$

Pour que $\Delta\nu$ soit constant quel que soit θ, x doit être proportionnel à $\sin \theta \text{ tg } \theta$.

Si l'on veut obtenir un bon résultat, il faut agir symétriquement sur les deux lèvres de chaque fente;cela peut être réalisé à l'aide de cames symétriques par rapport

peut être réalisé à l'aide de cames symétriques par rapport
axe symétriquement sur les deux lèvres de chaque fente;cela

Si l'on veut obtenir un bon résultat, il faut

Pour que $\Delta\gamma$ soit constant quel que soit θ, x doit être pro-

$$\Delta\gamma = \frac{x}{f \operatorname{tg}\theta} \cdot \frac{1}{2b \sin\theta \cos\varepsilon - \sin\theta \operatorname{tg}\theta} \cdot \frac{x}{K^2 \cdot x}$$

et en remplaçant γ :

$$\Delta\gamma = \frac{x}{f \operatorname{tg}\theta} \cdot \frac{1}{2b \sin\theta \cos\varepsilon - \sin\theta \operatorname{tg}\theta}$$

où

f = distance focale du collimateur

Des considérations géométriques montrent que :

$$\Delta\theta_c = \frac{\lambda}{b}$$

En choisissant convenablement ces deux dernières paramètres, on peut négliger $\Delta\theta_m$

de temps du circuit électronique de filtrage.

$\Delta\theta_m$ à la vitesse de rotation du réseau et à la constante

$\Delta\theta_o$ est lié à la largeur de la fente x du spectromètre

$\Delta\theta$ = limite de résolution angulaire = $\Delta\theta_o + \Delta\theta_m$

$$\frac{\lambda}{b} = \frac{x}{f}$$

I.3.2. Asservissement de l'ouverture des fentes du spectro-

[illegible] à la rotation du réseau, soit obtenu

résolution constante sur tout l'intervalle spectral

[illegible]

Si on désire [illegible]

à leur centre et profilées en A.sin θ.tg θ (A est une constante qui dépend entre autres de la valeur désirée de x pour une certaine valeur de θ).

En pratique, pour accroître la précision de cet asservissement, nous avons amplifié la rotation du réseau d'un facteur quatre, par trois jeux d'engrenages hélicoïdaux travaillant en "renvoi d'angle"; il faut, en effet, convertir le mouvement de l'axe vertical du réseau, en mouvement de deux axes horizontaux perpendiculaires entre eux (à cause de la position, propre à notre montage, de la fente de sortie).

Le déplacement précis des lèvres des deux fentes est obtenu par l'emploi de rails de "guidage rectiligne" coulissant sur barillets fournis par la Société Schneeberger.

Tous les axes sont montés sur roulements à billes, la came est façonnée par collage et superposition de trois cames identiques découpées par photogravure dans du clinquant de laiton de 1/10 ème de mm d'épaisseur. Elle est positionnée par deux ergots entre deux rondelles épaisses en laiton qui lui assurent une rigidité convenable.

Cette transformation a été rendue possible, sans aucune difficulté, par suite de la mobilité de tous les éléments du montage optique.

Une plaque en duralumin porte la monture du réseau, les nouvelles fentes et les paliers des roulements à billes (voir photo n°2). Il suffit de la boulonner à la platine du spectromètre pour l'incorporer au montage optique.

I.3.3. Chaîne d'acquisition de données

Cette chaîne se compose d'un voltmètre numérique qui convertit le signal analogique, délivré par l'amplificateur Unicam, en données digitales qu'un programmeur sé-

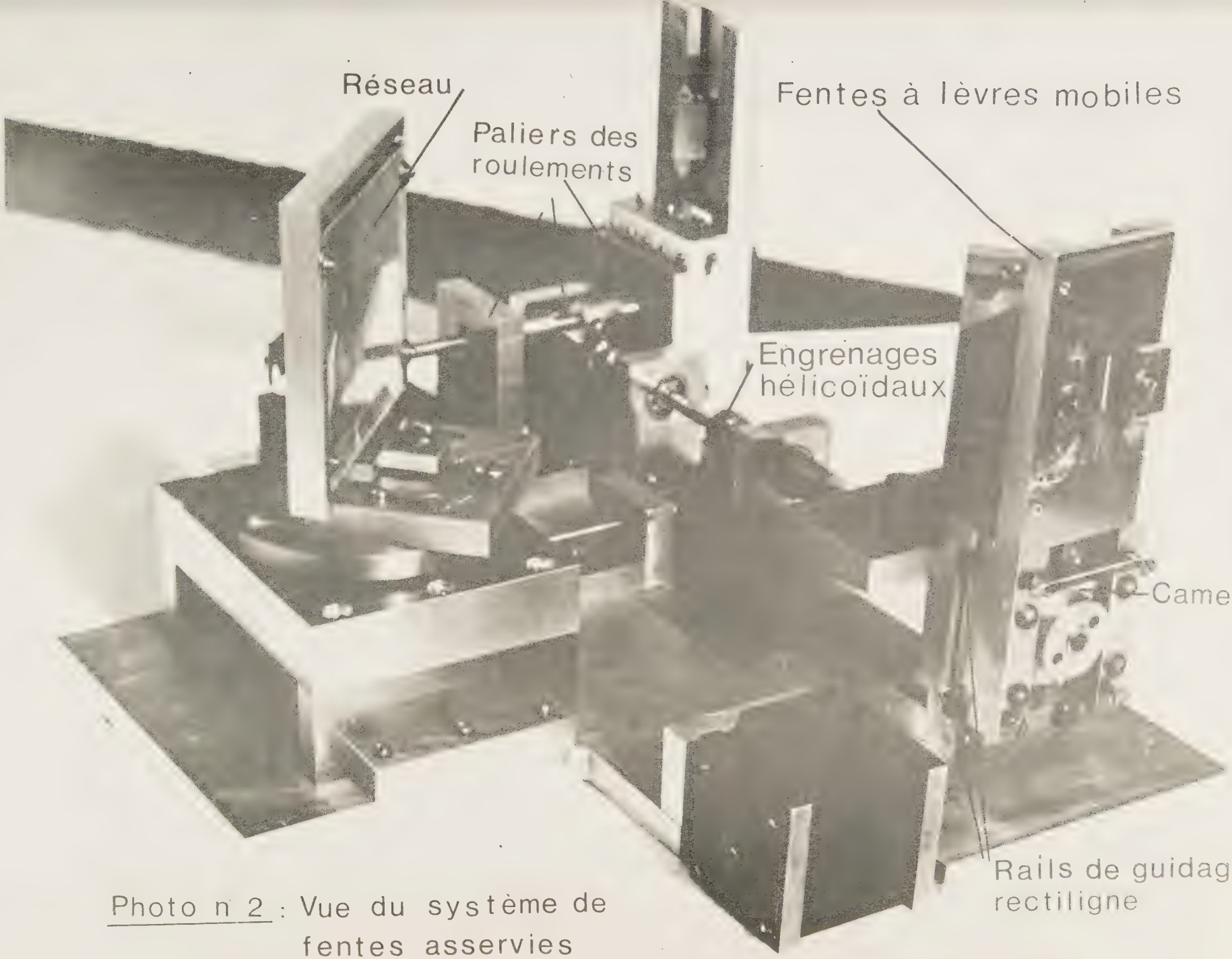


Photo n 2 : Vue du système de fentes asservies

rialiseur transforme et transmet à une perforatrice de ruban.

Comme déjà dit, ce programmeur est asservi à la rotation de l'axe fileté cité dans le paragraphe I.3.1.. La figure n°10 montre la nouvelle physionomie du diagramme de l'appareil. La photo n°3 représente l'appareil complet avec une cuve à gaz, la chaîne d'acquisition de données et le thermostat.

§§§

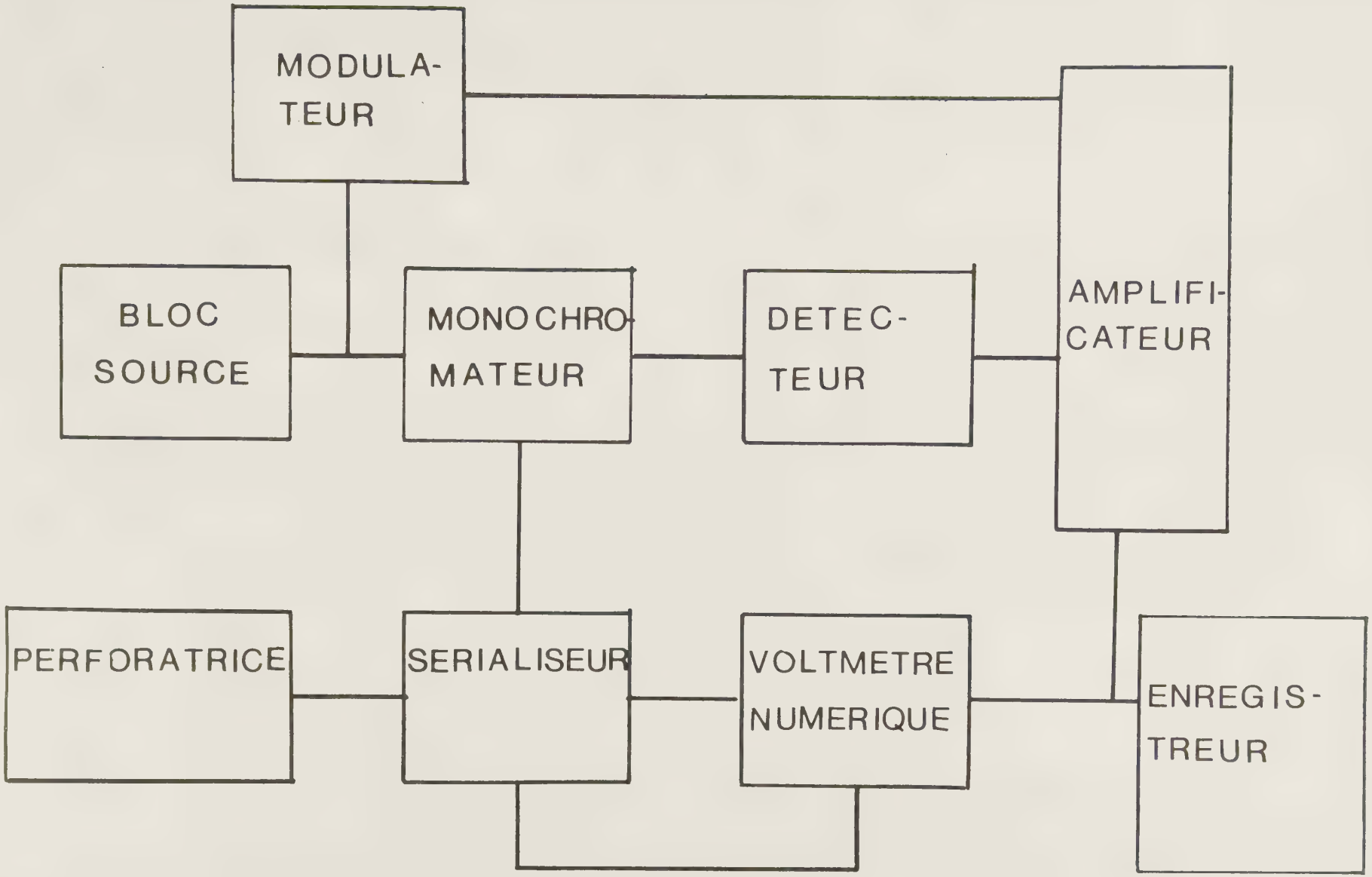


Fig. n°10 Nouveau diagramme de l'appareil.

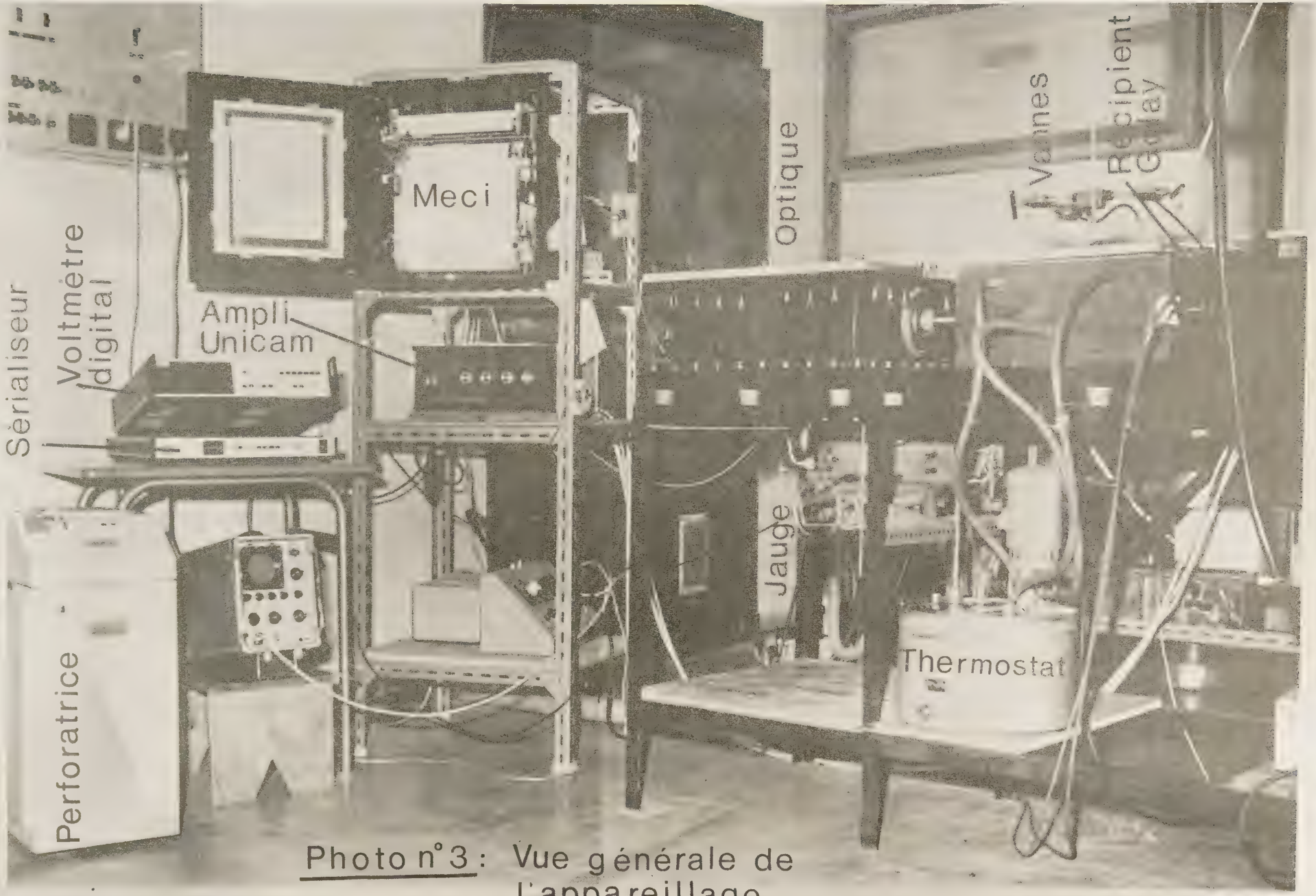


Photo n°3 : Vue générale de l'appareillage

CHAPITRE II

PROCEDES DE FILTRAGES ADOPTES - RESULTATS OBTENUS

INTRODUCTION

Dire "que la difficulté principale, dans la réalisation d'un spectromètre à réseau pour l'étude de l'infrarouge lointain, réside dans l'élimination des radiations parasites dues au visible, au proche infrarouge et aux harmoniques de la fréquence étudiée" est presque devenu un lieu commun.

Déjà en 1952, OETJEN /32/ avait calculé l'énergie diffractée dans les différents ordres d'un réseau échelette "idéal" blazé à 100 microns, et montré qu'il fallait diviser par 17,5 10^6 l'énergie diffractée dans les différents ordres supérieurs pour n'avoir qu'un pour cent de flux parasite dans le spectre d'ordre un.

Le problème de cette élimination est d'autant plus complexe qu'il n'existe pas encore en infrarouge lointain, à l'inverse du proche infrarouge, de détecteurs sélectifs fonctionnant à la température ordinaire, le récepteur InSb à résonance cyclotronique devant être refroidi à 4 °K, ou de sources favorisant les radiations propres à cette région spectrale; de sorte que c'est uniquement par filtrage que l'on parvient à isoler les radiations utiles.

De nombreux chercheurs ont mis au point des techniques pour se débarrasser des longueurs d'onde indésirables; ainsi a-t-on utilisé :

- la diffusion sur miroir plan dépoli /33/
- des substances absorbantes /34/
- des réflexions sélectives /35/
- des filtres de Christiansen /36/
- une modulation sélective /33/
- des réseaux auxiliaires utilisés dans l'ordre zéro /37/
- etc...

Nous nous abstiendrons de donner une analyse détaillée des aberrations qui affectent l'optique de notre instrument, cette dernière se trouve développée in-extenso référence /38/.

Dans ce chapitre, nous présenterons :

- tout d'abord, les solutions retenues pour résoudre la question du filtrage
- ensuite, les spectres témoins attestant des résolvances atteintes par ce monochromateur
- puis, les résultats d'une tentative de fabrication de réseaux avec pour application, l'extension jusqu'à 1000 microns du domaine spectral exploré par l'appareil
- enfin, les effets de la linéarisation en nombre d'ondes du défilement du spectre et de l'asservissement des fentes seront illustrés dans le dernier paragraphe.

§§§

II.1. FILTRAGE DES RADIATIONS PARASITES

II.1.1. Elimination des radiations de longueur d'onde inférieures à 28 microns

Les radiations du visible et du très proche infrarouge sont supprimées par diffusion sur deux miroirs plans dépolis substitués en permanence aux miroirs M_4 et M_9.

Une feuille de polyéthylène noire (épaisseur 200 microns) parfait ce filtrage. L'efficacité d'une feuille de polyéthylène noire comme filtre a été étudiée par Mc CARTHY /39/.

Entre 5 et 28 microns, les radiations sont absorbées par le quartz de la fenêtre du Golay /40/.

II.1.2. Suppression des radiations propres à l'infrarouge lointain et de fréquences harmoniques de celles étudiées

A ces radiations parasites de courtes longueurs d'onde viennent se joindre, au fur et à mesure que l'on se déplace vers les grandes longueurs d'onde, celles propres au spectre de l'infrarouge lointain.

Pour isoler la bande spectrale étudiée, nous avons retenu les méthodes préconisées d'une part par QUINTARD /41/ et d'autre part par MITSUISHI /42/.

a) Filtres par transmission à base d'halogénures alcalins /41/

La méthode de Quintard repose sur l'utilisation de pastilles filtrantes dérivées de celles imaginées par YOSHINAGA /43/ ; ces pastilles sont formées de feuilles de polyéthylène sur lesquelles, des couches d'halogénures sont épandues. (En ce qui nous concerne, ces halogénures ont été, au préalable, finement broyés pendant deux heures environ

dans un mortier en agate).

Nous nous sommes efforcés d'adapter la fabrication de ces pastilles aux moyens dont nous disposions (une étuve à vide), et sommes parvenus à en confectionner une série qui, bien qu'imparfaite, nous a permis d'obtenir un résultat satisfaisant de 28 à 100 microns et valable de 100 à 200 microns; ces longueurs d'onde étant celles éliminées par l'action de ces filtres.

A titre d'exemple, la figure n°11 représente les spectres bruts enregistrés par l'appareil et fait voir l'effet d'une pastille au fluorure de baryum. Sur la figure n°12, le test classique au KBr indique que les radiations inférieures à 38 microns sont bien éliminées. En effet, un cristal de KBr a la propriété de transmettre les radiations inférieures à 38 microns et d'absorber celles supérieures à cette longueur d'onde; de ce fait, la courbe B de la figure n°12 représente l'énergie diffractée dans le second ordre par le réseau. Sur la courbe C, on voit qu'une pastille de FLi suffit à éliminer ce second ordre. (Pour les courbes B et C de la figure n°12, le gain de l'amplificateur a été quadruplé).

La figure n°13 montre les fréquences de coupure des filtres obtenus. Leurs courbes de transmission sont calculées de proche en proche, en prenant, comme spectre de référence, pour chaque pastille, celui de la pastille précédente.

Les premières d'entre elles nous ont donné entière satisfaction. Il n'en a pas été de même de celles destinées à supprimer les radiations comprises entre 96 et 150 microns ; aux environs de 115 microns, il subsiste un certain pourcentage de lumière parasite très difficile à éliminer. QUINTARD avait d'ailleurs dû constater ce phénomène puisqu'il avait été amené à utiliser, pour l'atténuer, une certaine épaisseur d'ICs comprimée entre deux feuilles de polyéthylène. En ce qui nous concerne, nous n'avons pas eu recours à ce procédé, ne disposant pas de presse chauffante sous vide et avons dû nous conten-

Réseau : 12,5 t/mm.

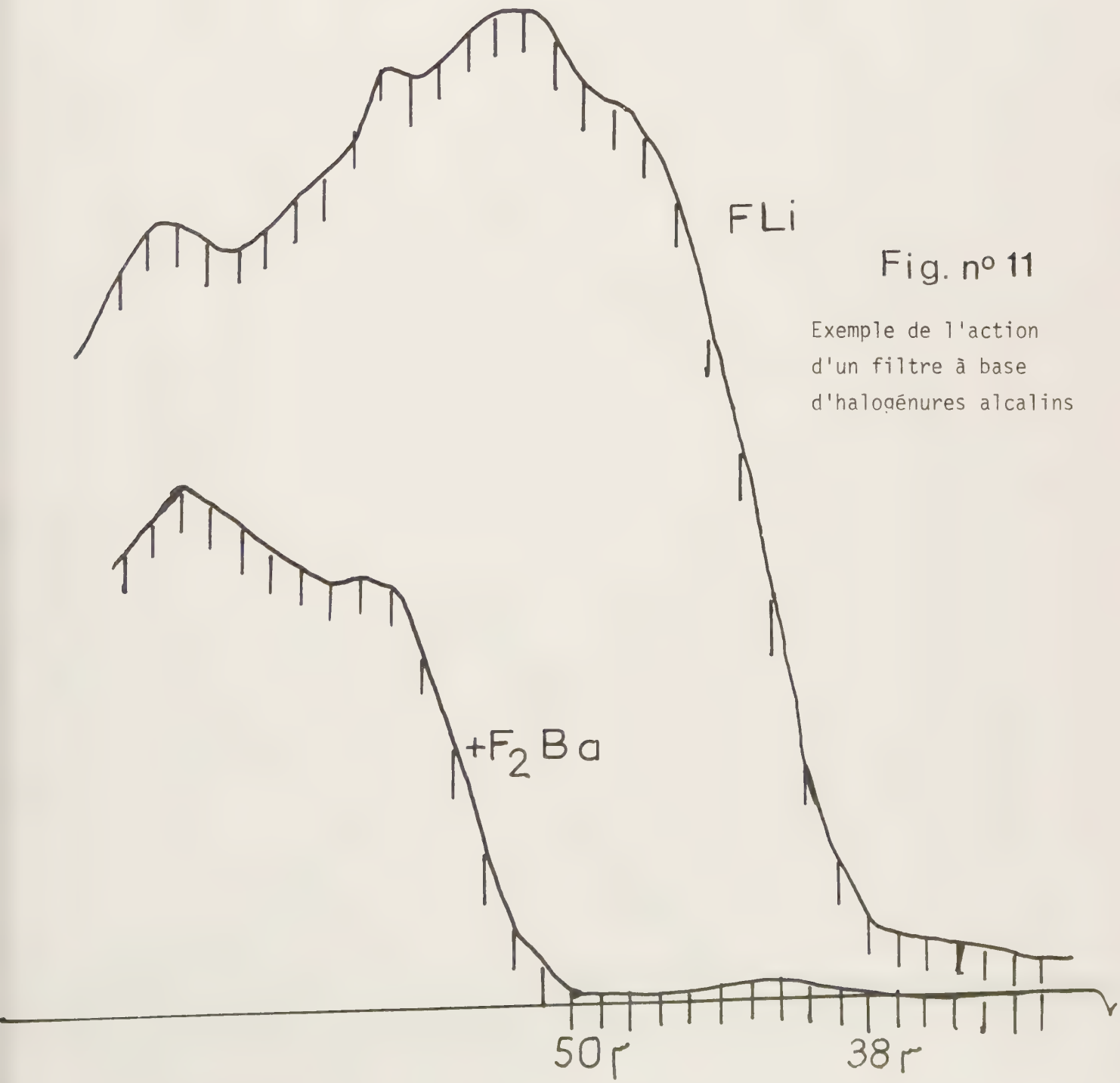


Fig. nº 11

Exemple de l'action d'un filtre à base d'halogénures alcalins

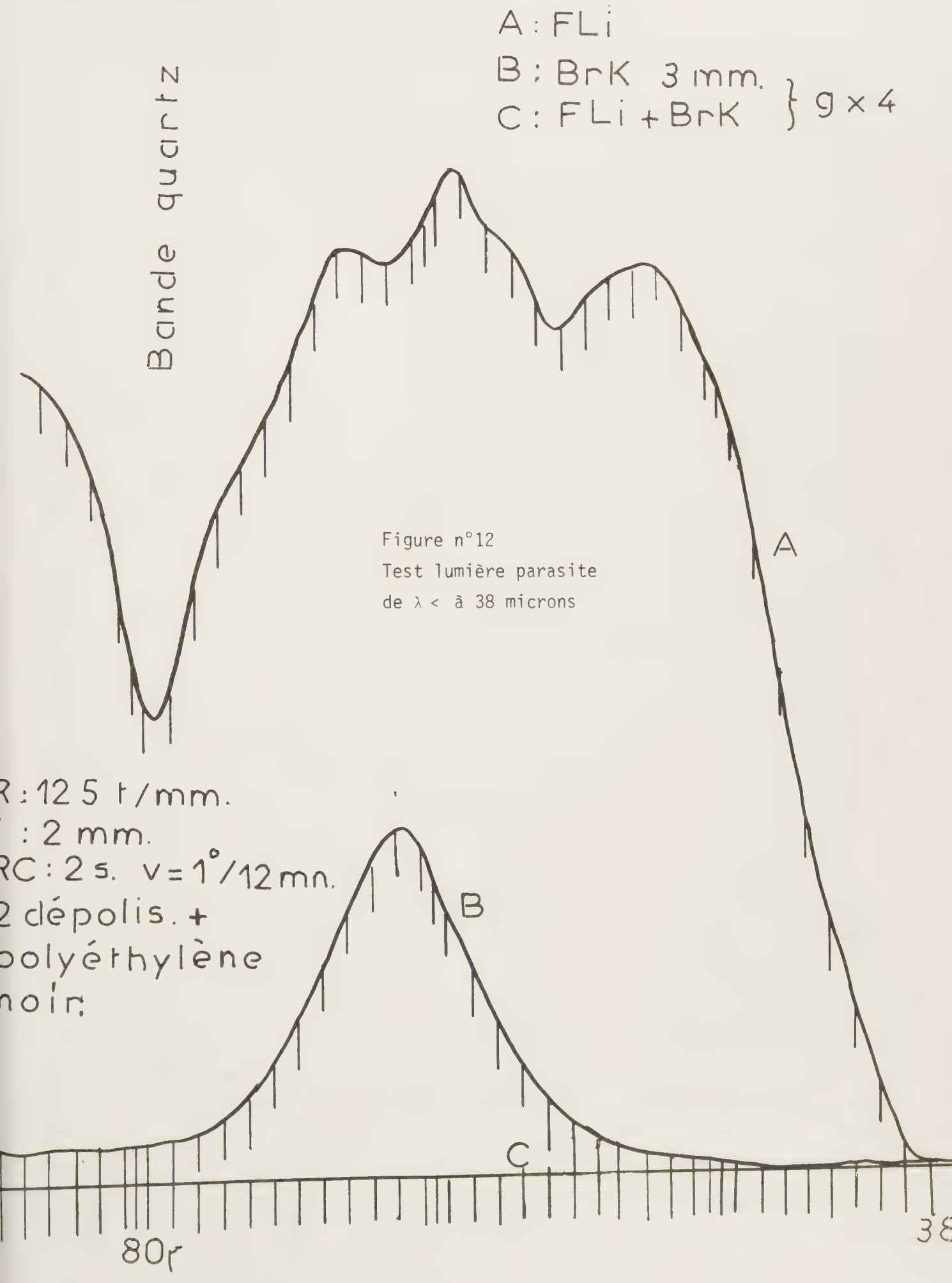


Figure n°12
Test lumière parasite
de $\lambda <$ à 38 microns

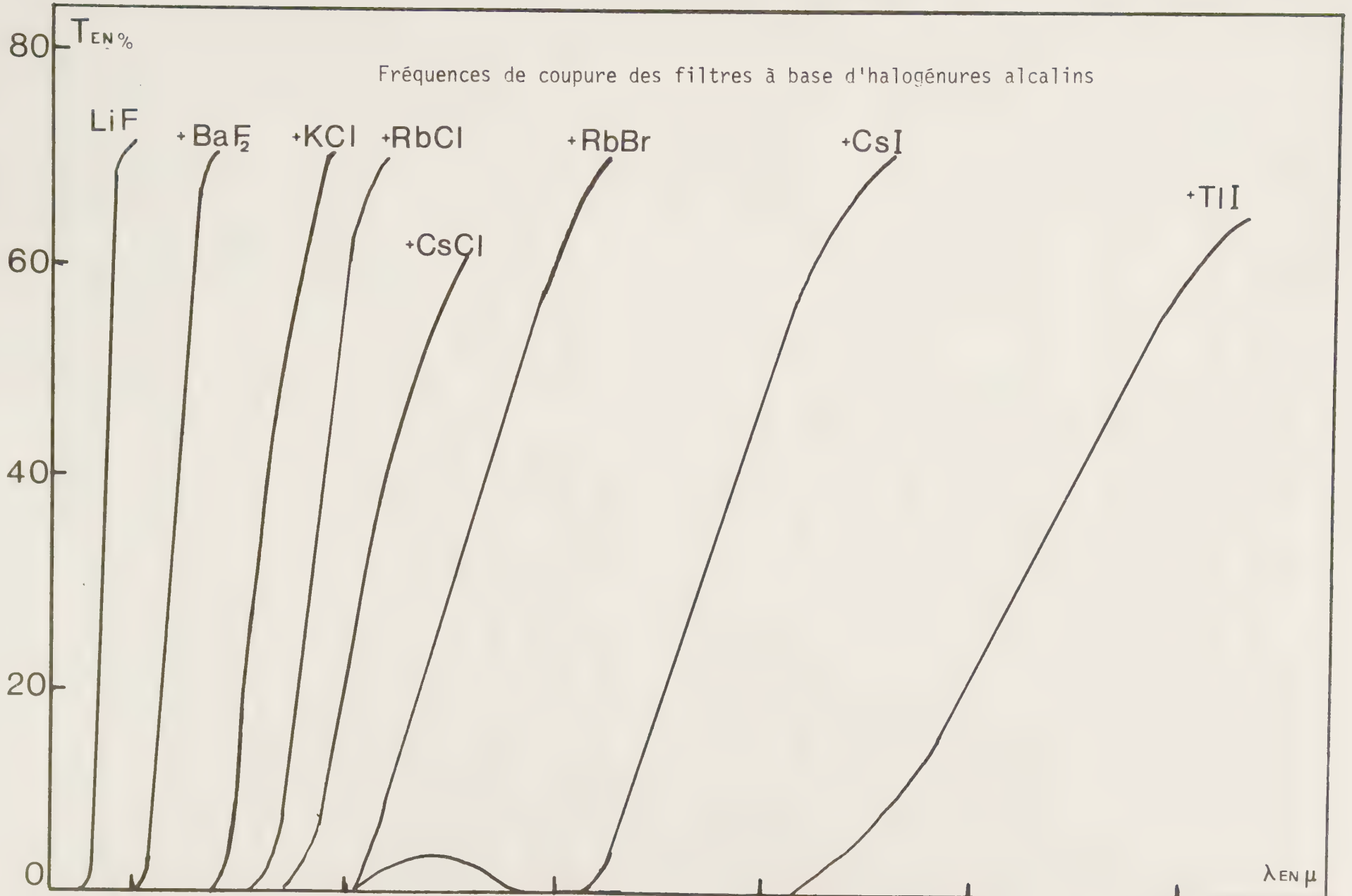

T EN %
Fréquences de coupure des filtres à base d'halogénures alcalins
LiF
+BaF2
+KCl
+RbCl
+CsCl
+RbBr
+CsI
+TlI
80
60
40
20
0
50
100
150
200
250
300
λ EN μ

Fig. n° 13

ter, malgré l'affaiblissement de l'énergie utile qui en résulte, de la forte atténuation de cette lumière parasite qu'apporte un empilement important de couches de BrRb et de ICs.

b) Filtres à grilles par réflexion /42/

Pour supprimer les radiations indésirables, la seconde méthode fait appel à des grilles métalliques comme filtres par réflexion. Ce procédé requiert, pour fournir son maximum d'efficacité, un faisceau de lumière parallèle. Ceci a été prévu dans notre spectromètre sur les miroirs M_6 et M_7.

Ces grilles ne sont, en fait, que des toiles métalliques très fines en acier inoxydable que l'industrie livre couramment pour fabriquer des tamis. Nous avons expérimenté différents modèles: les toiles à armure "croisée" ne conviennent pas; en revanche, celles tissées "uni" sont satisfaisantes.

Du point de vue théorique, le comportement de ces grilles peut se déduire d'une hypothèse qui les assimile à la superposition de deux réseaux unidimensionnels; l'étude de ces réseaux a été faite par MARCUVITZ dans son ouvrage sur les guides d'ondes /44/. Cette hypothèse explique le fonctionnement de ces grilles quand les longueurs d'onde incidentes sont supérieures ou égales au double du pas g du réseau (g = vide d'une maille + diamètre d'un fil) : elles se comportent comme des réflecteurs.

Comme ces toiles sont tissées, il existe forcément:

- un sens "chaîne", dans lequel les fils tendus sont pratiquement rectilignes, et
- un sens "trame", où les fils, plus lâches, chevauchent transversalement ceux de la chaîne;

la forme de la maille n'est pas toujours rectangulaire, mais parfois trapézoïdale. Cette asymétrie provoque des phénomènes, sans doute de polarisation, qui se traduisent sur l'enregistrement par des bandes d'absorption parasites que l'on parvient cependant à éliminer en modifiant l'orientation relative des filtres par rapport au faisceau de radiation. Ces défauts auraient pu être attribués aux dispositions particulières de notre montage optique; mais comme MOLLER et Col. /9/ les ont aussi signalés, on peut inférer que les défauts perçus sont bien caractéristiques de la structure des toiles métalliques employées.

La figure n°14 est un tableau comparatif qui montre d'une part le spectre de la grille de 93 microns orientée comme il convient, d'autre part les spectres de certaines de ces grilles avec une orientation défectueuse. La figure n°15, celui de la grille de 93 microns et de cinq autres grilles différentes, cette fois, convenablement disposées. La figure n°16, sur laquelle le pouvoir réflecteur des grilles de la figure précédente est tracé en fonction du rapport λ/g, permet la comparaison de ces différentes grilles.

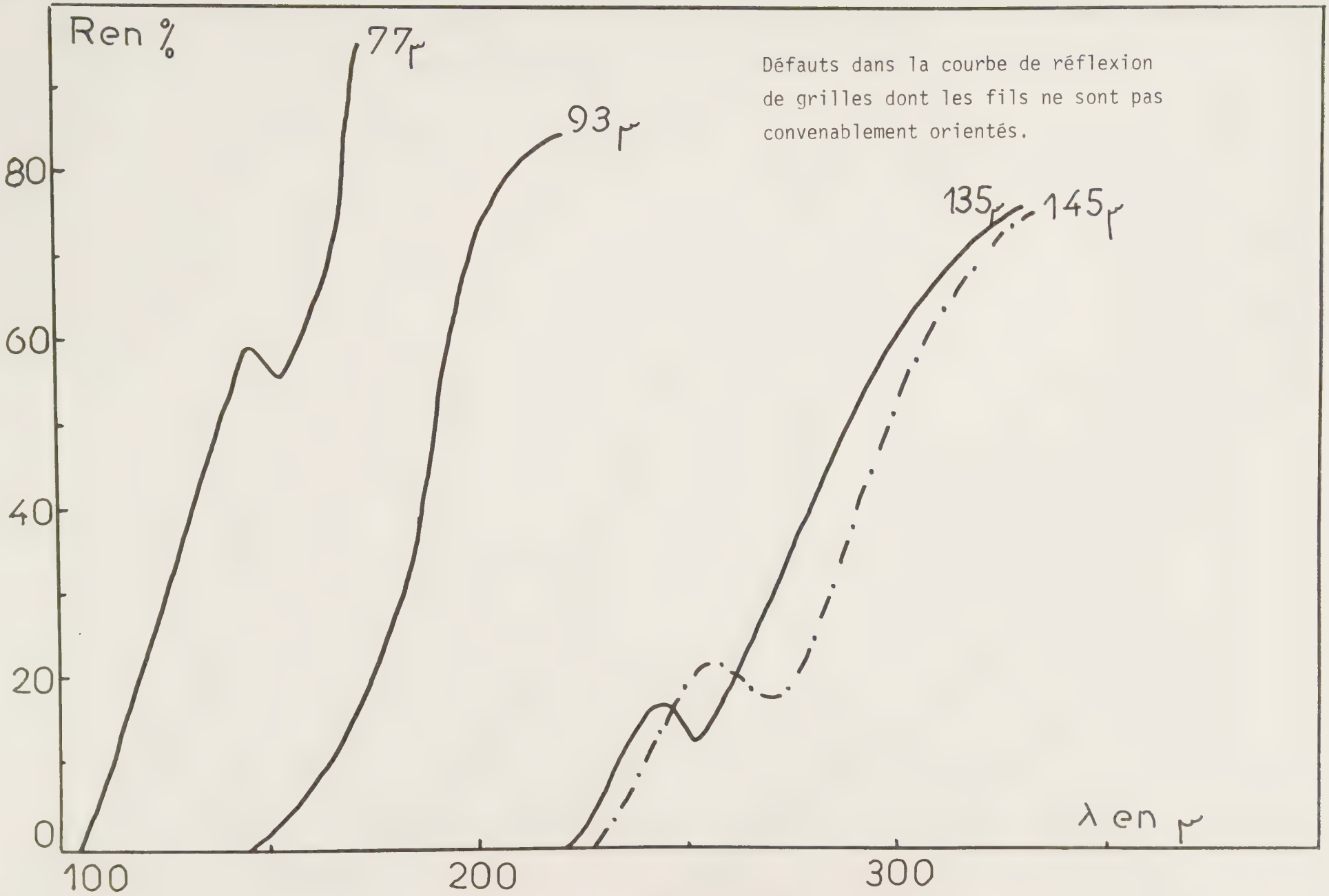
II.2. RESOLVANCES ATTEINTES PAR LE MONOCHROMATEUR

Peu de gaz possèdent, dans l'infrarouge lointain, suffisamment de raies rapprochées pour tester la résolution effective d'un spectromètre. Aussi, pour fixer les possibilités de notre appareil, présentons-nous :

- le spectre de la vapeur d'eau atmosphérique
- celui de l'ammoniac.

II.2.1. Spectre de la vapeur d'eau

Pour se prémunir contre toute saturation possible en vapeur d'eau (recouvrement des raies) ce spectre a été réalisé l'enceinte de l'appareil partiellement vidée (1/10 ème d'atmosphère environ). Il est illustré par les figures n°17a à 17g.



Défauts dans la courbe de réflexion de grilles dont les fils ne sont pas convenablement orientés.

Fig. n° 14

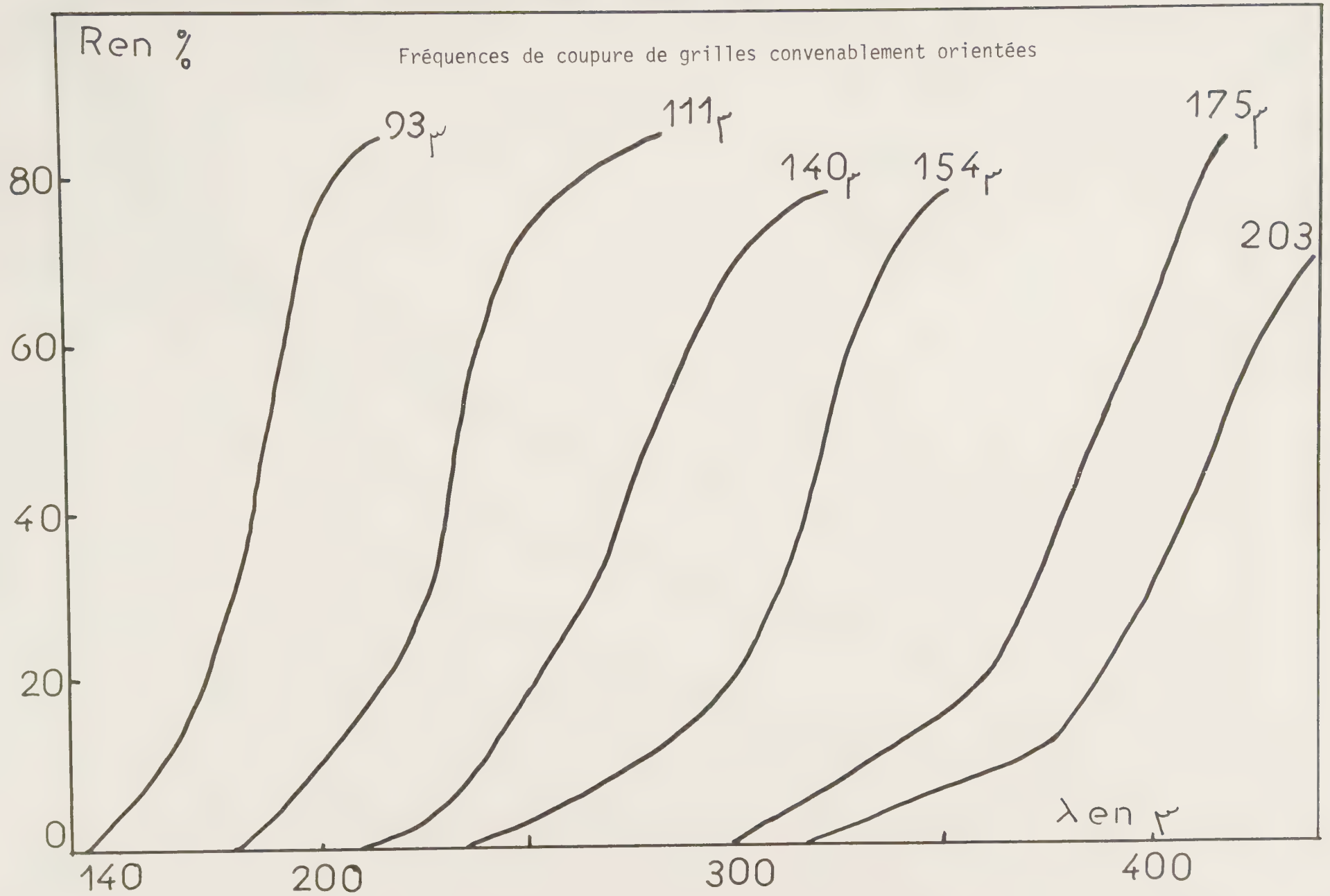

Ren %
Fréquences de coupure de grilles convenablement orientées
93μ
111μ
140μ
154μ
175μ
203
80
60
40
20
0
140
200
300
400
λ en μ

Fig. n° 15

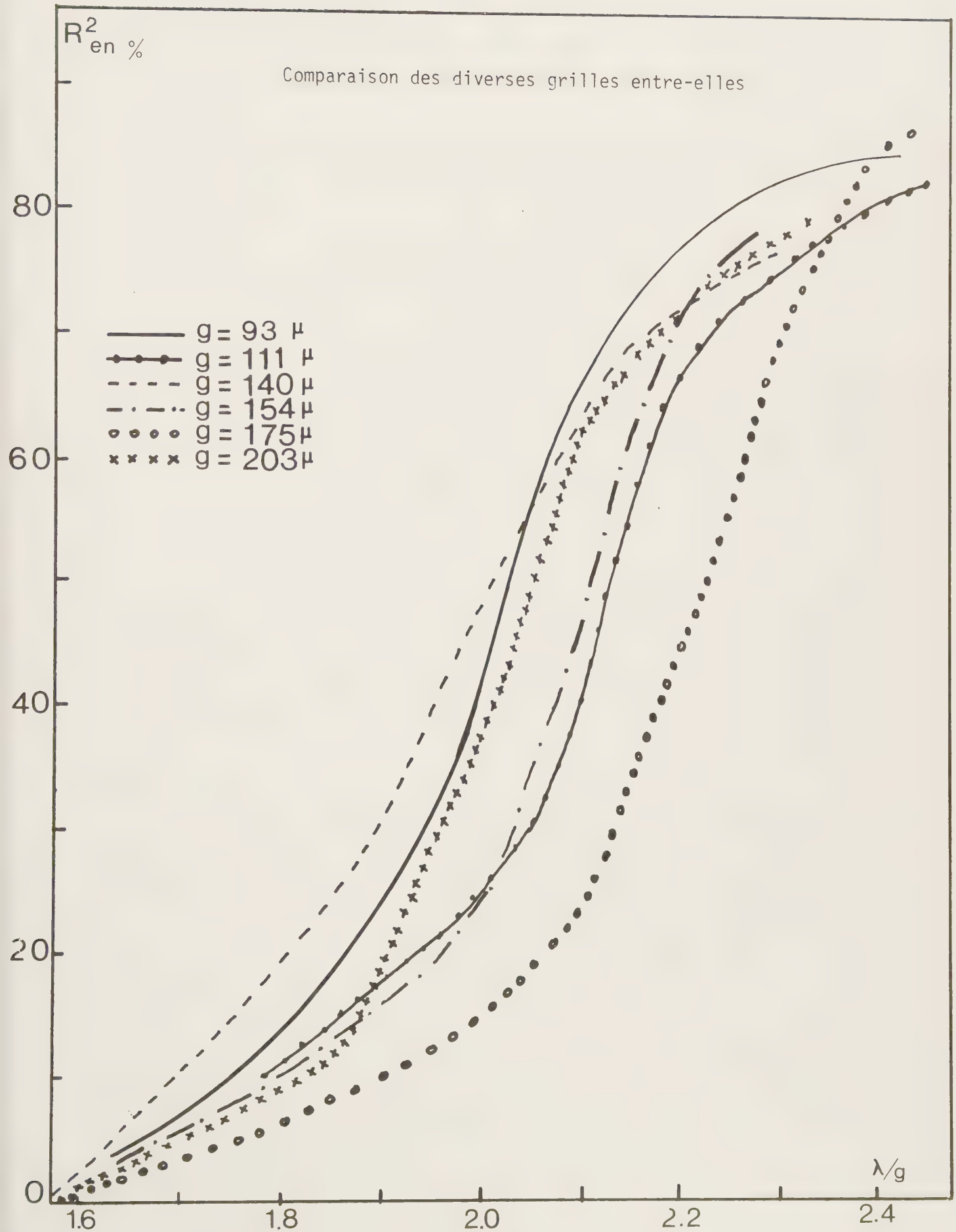

R^2_{en} %
Comparaison des diverses grilles entre-elles
g = 93 µ
g = 111 µ
g = 140 µ
g = 154 µ
g = 175 µ
g = 203 µ
80
60
40
20
0
1.6
1.8
2.0
2.2
2.4
λ/g

Fig. n° 16

Des conditions différentes de filtrage et d'utilisation des réseaux ont été employées; elles permettent de conclure que :

- la résolvance est meilleure avec le réseau de pas le plus petit et n'est pas affectée par le mode de filtrage retenu
- la perte d'énergie est moindre avec les grilles, surtout vers les grandes longueurs d'onde
- les fréquences de coupure des grilles dépendent de leurs paramètres géométriques; elles peuvent donc être fixées à volonté tandis que celles des pastilles sont tributaires des produits chimiques qui les composent. De plus, ces pastilles sont altérables et délicates à préparer.

II.2.2. Spectre de l'ammoniac

La figure n°18 représente quelques raies du spectre de rotation inversion de NH_3 obtenu avec la cuve de 80 cm de long contenant le gaz sous une pression de quelques torr. On voit que la résolution reste excellente malgré ces conditions expérimentales difficiles.

Conclusion

De l'ensemble des courbes présentées dans ce paragraphe, il appert que la résolution expérimentale de ce monochromateur s'échelonne, suivant la région spectrale étudiée, de 0,5 à 1 cm^{-1} ; performance appréciable pour un appareil équipé d'un réseau de 68 mm de côté. ($R_{théorique} = 275$, $R_{pratique} = 208$ pour le réseau 4 traits par mm).

Ajoutons qu'après avoir été longtemps intrigués par des raies d'interférences d'origine inconnue qui apparaissaient dans les enregistrements du "vide", nous nous sommes aperçus qu'elles provenaient de l'enveloppe de quartz de la source utilisée.

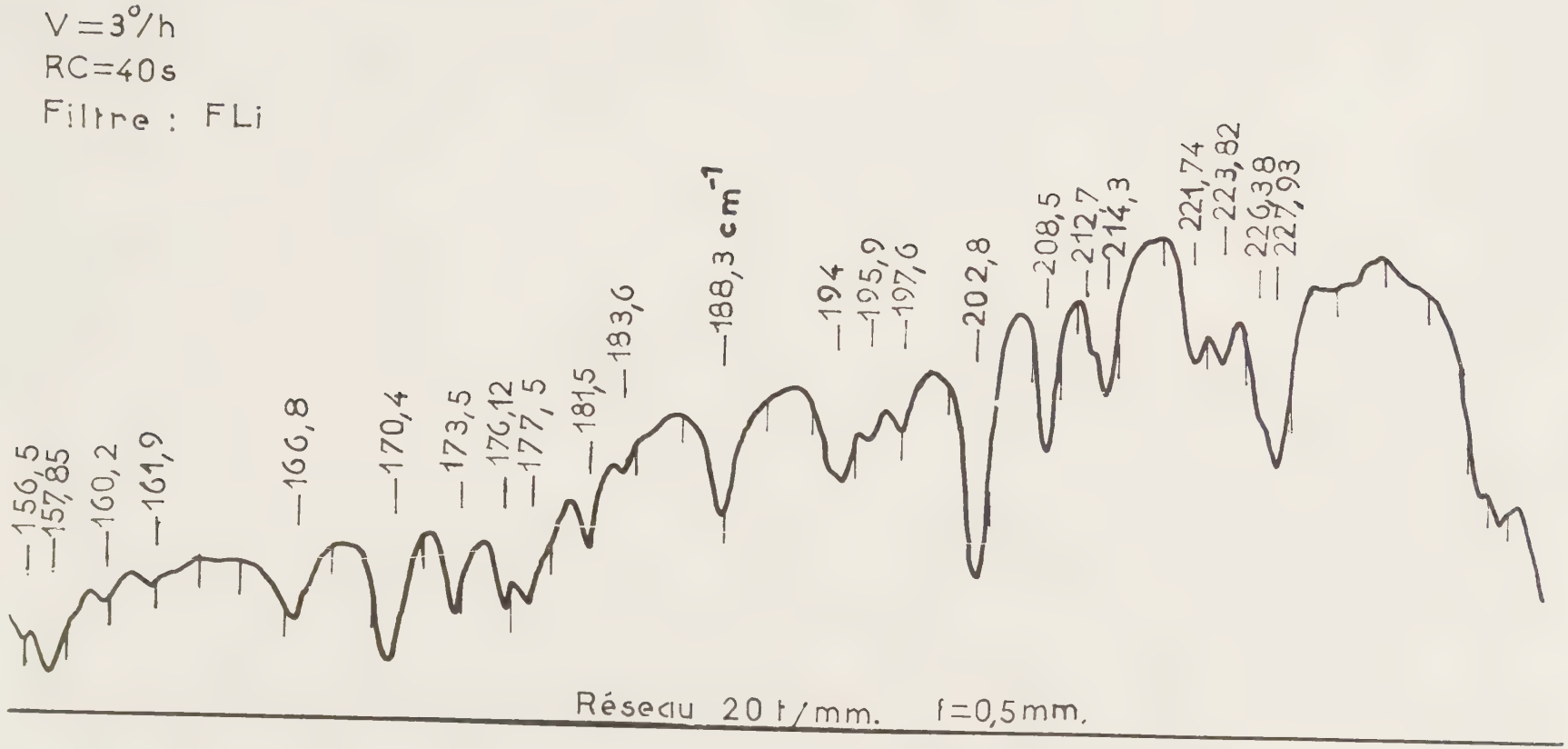
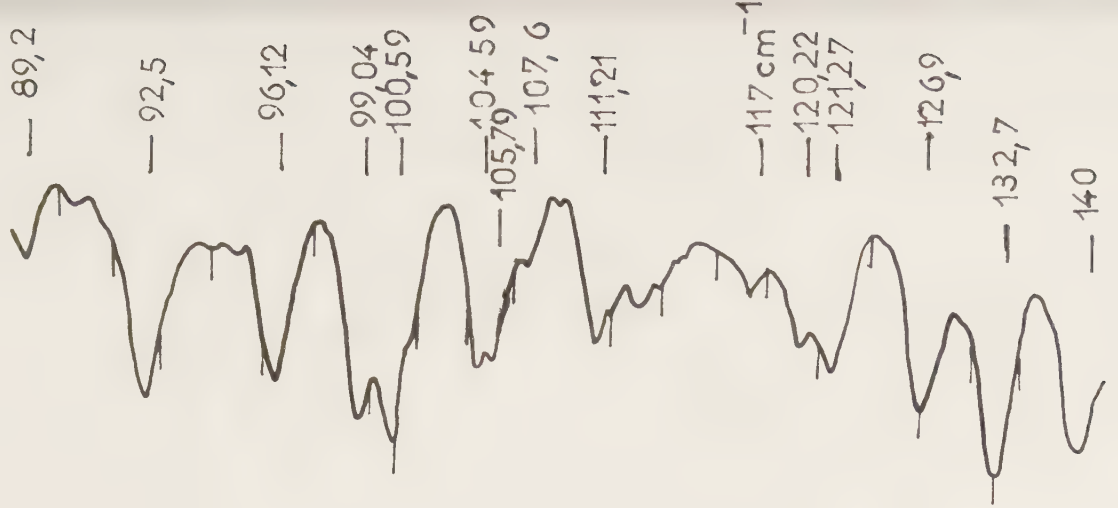


Figure n° 17a

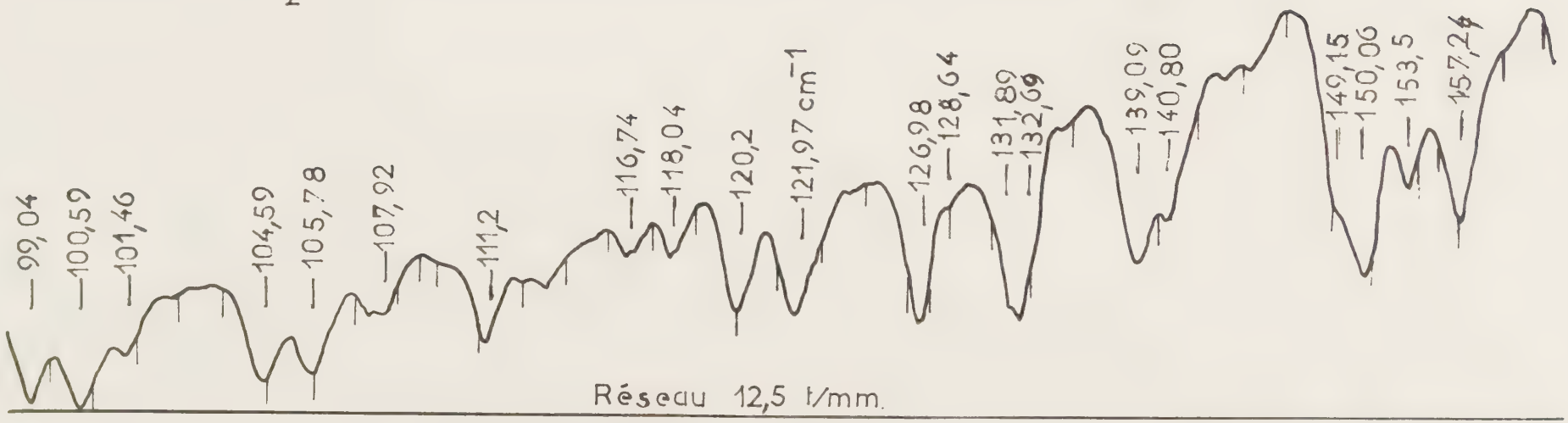
SPECTRE VAPEUR D'EAU

[40-65 r]



Fentes: 0,5 mm.
V = 3°/h
RC = 40 s
Filtre : $FLi + F_2Ba$

Réseau 8 t/mm.

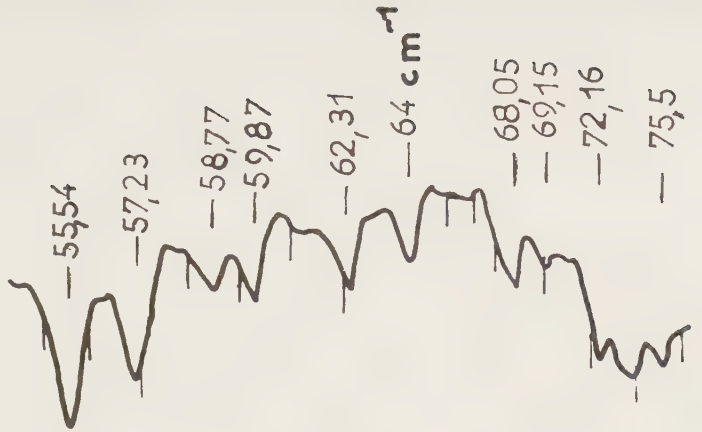


Réseau 12,5 t/mm.

Figure n° 17 b

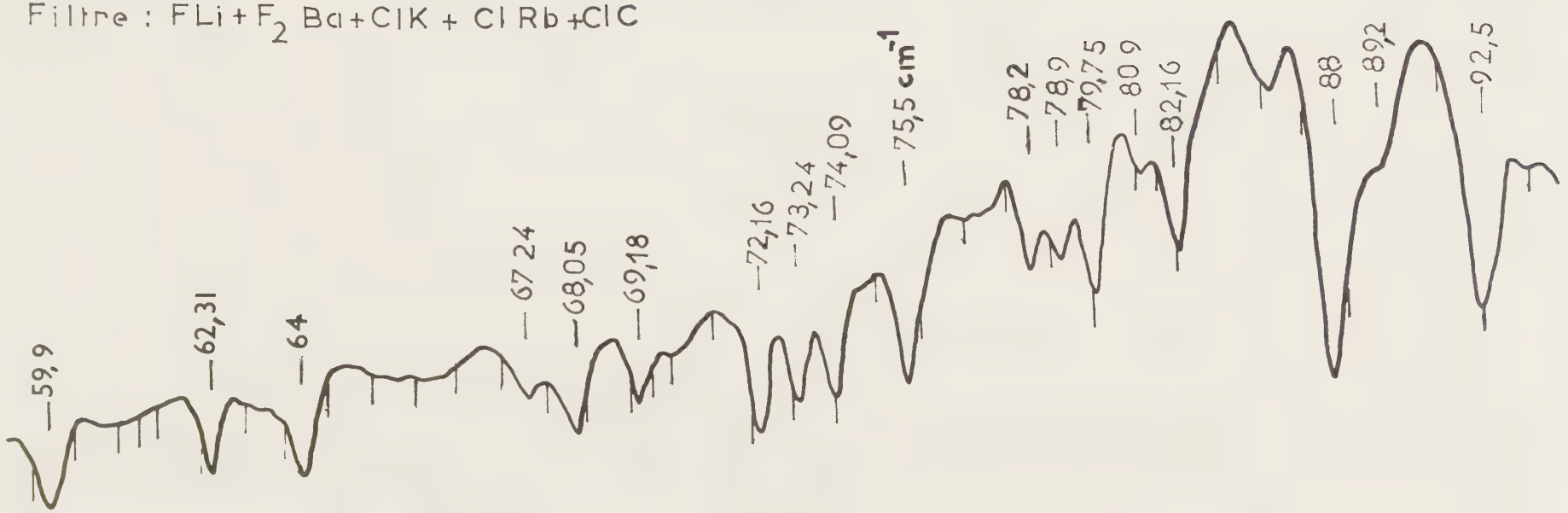
SPECTRE VAPEUR D'EAU

[60 - 100 r]



V = 3°/h
RC=40s
Filtre : FLi + F_2 Ba + ClK + Cl Rb + ClC

Réseau 4 t/mm. f=0,5 mm.

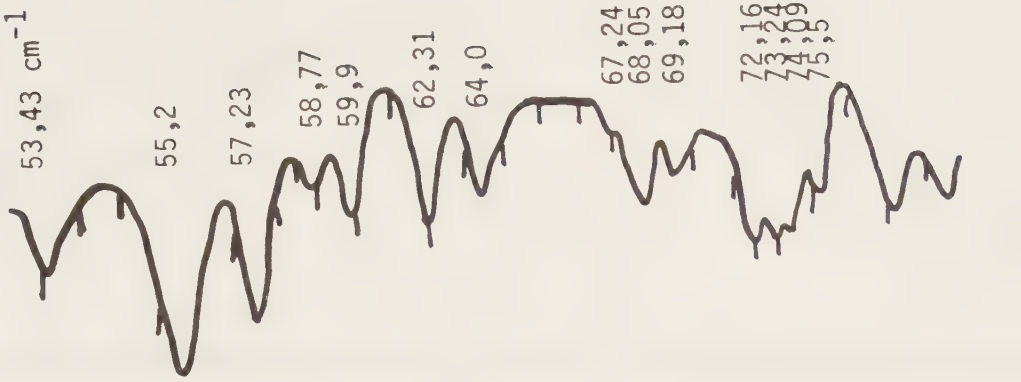


Réseau 8 t/mm. f=0,5 mm.

Figure n° 17c — SPECTRE VAPEUR D'EAU [105 – 175 f]

FILTRES

(FLi + BaF2) + (KCl + RbCl + ClCs)



SPECTRE DE LA VAPEUR D'EAU; (135-200 microns)

Réseau 180 microns. Vr =3°/h
RC = 40s.
f = 1mm.

FILTRES

Deux grilles g = 77 microns

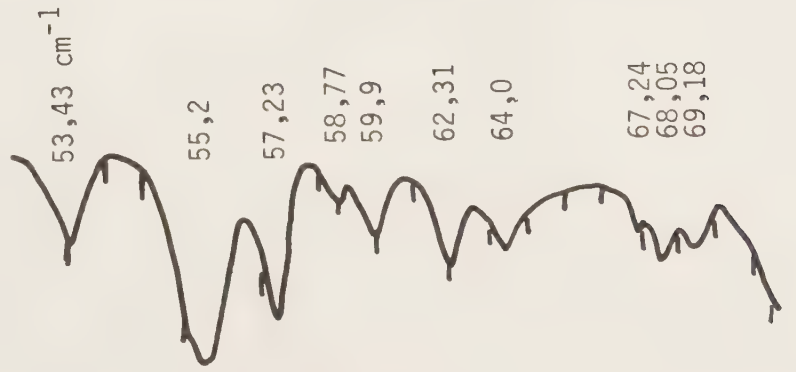


Figure n° 17d

FILTRES

(FLi + BaF2) + (KCl + RbCl + ClCs) + (RbBr + ICs)

SPECTRE DE LA VAPEUR D'EAU : (200-280 microns)

Réseau 250 microns Vr = 3°/h RC = 40s f = 1mm.

FILTRES

DEUX GRILLES g = 93 microns

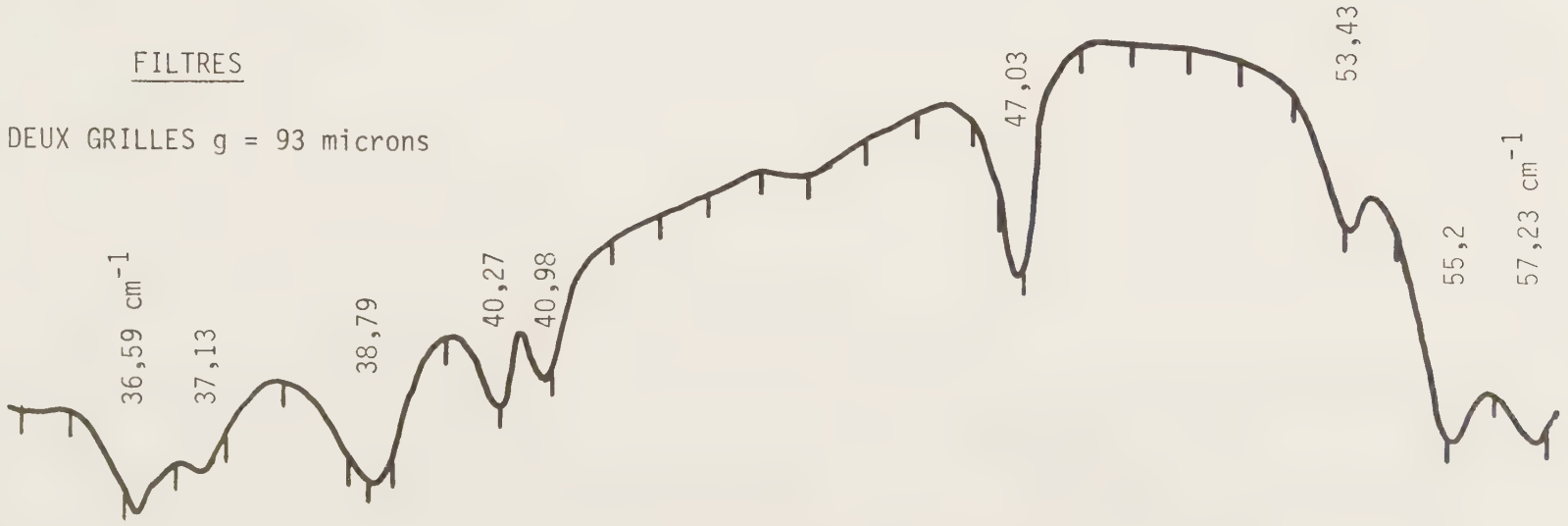


Figure n° 17e

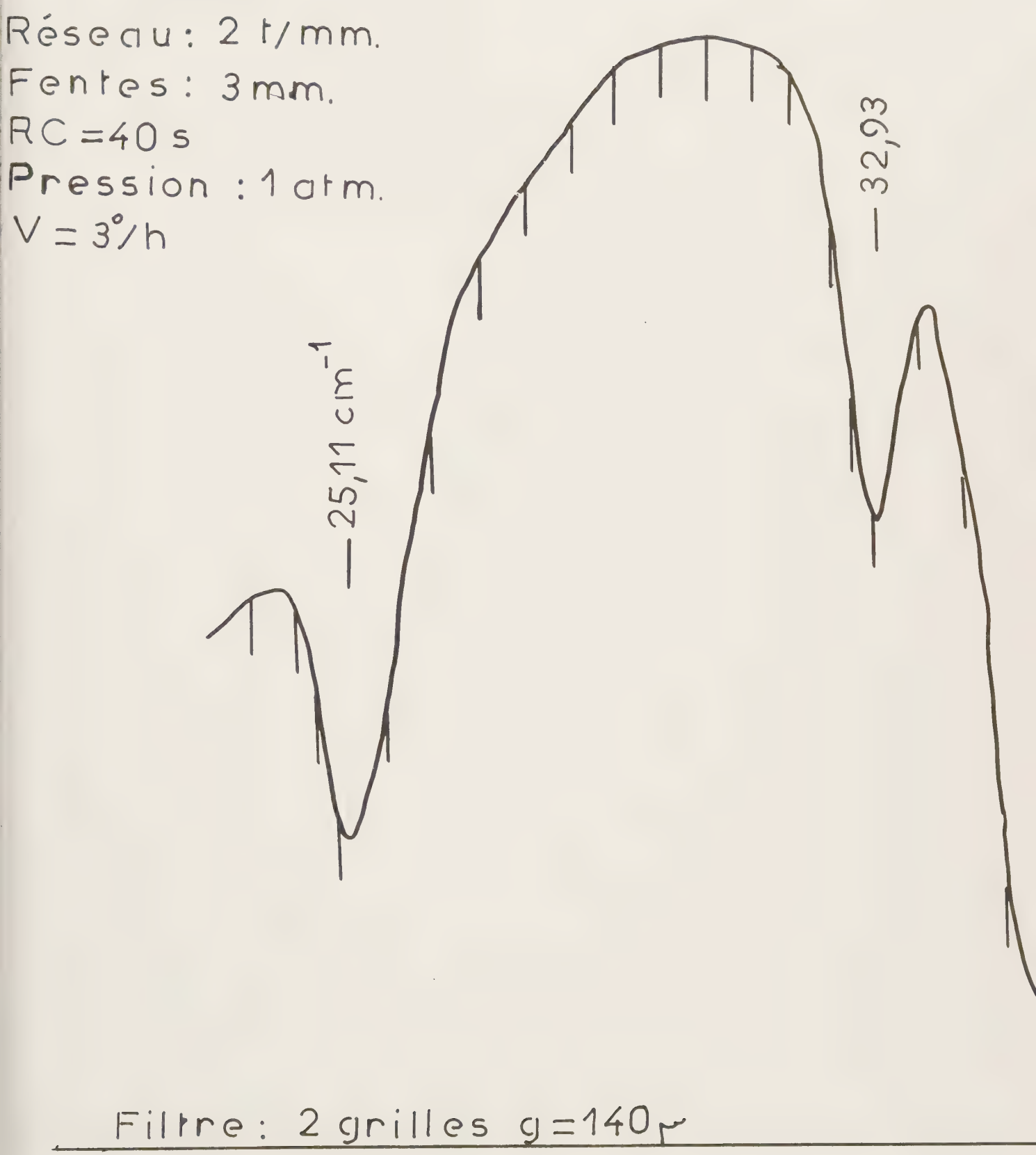
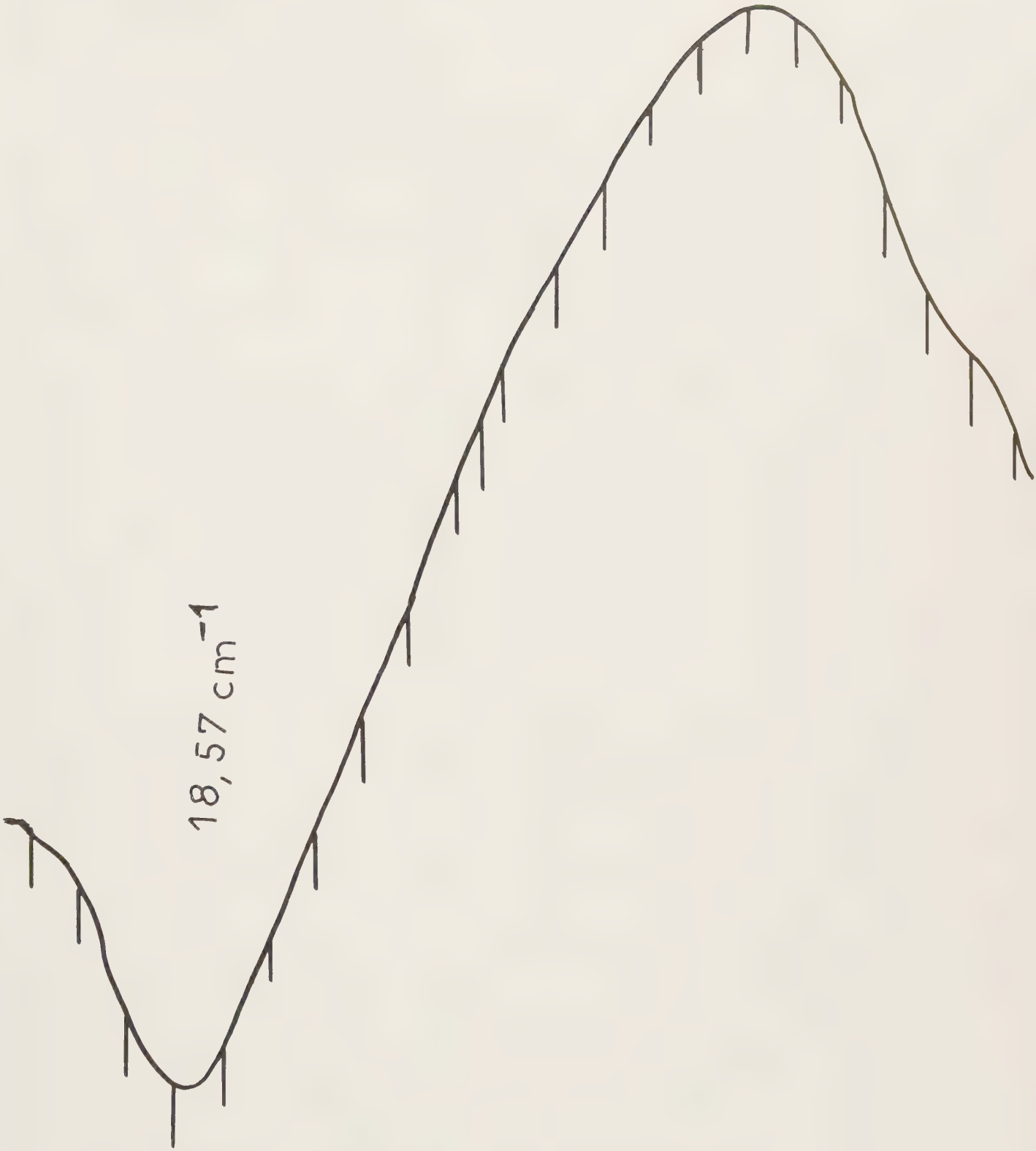
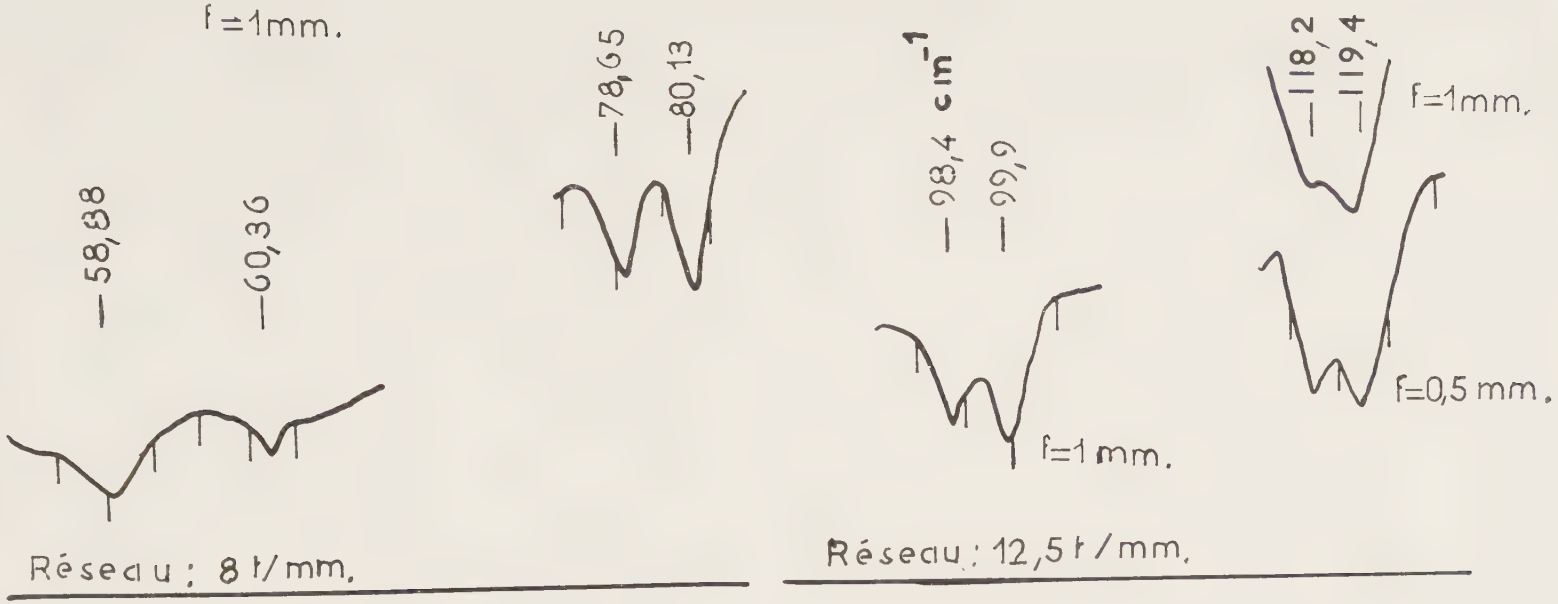


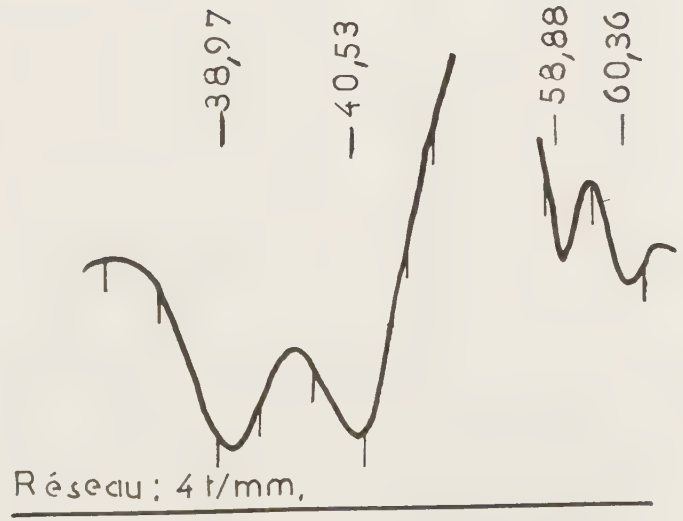
Figure n°17 : Spectre vapeur d'eau



Filtre : 2 grilles g=203 µ

Figure n°17g





SPECTRE NH_3

V 3°/h
RC 40s
Filtres : pastilles
(halogénures alcalins)

Figure n° 18

Ainsi en remplaçant la lampe initiale par un arc analogue, mais dont la surface utile présente de petites déformations locales, ces interférences disparaissent. La figure n°19 rapporte les résultats de cette substitution.

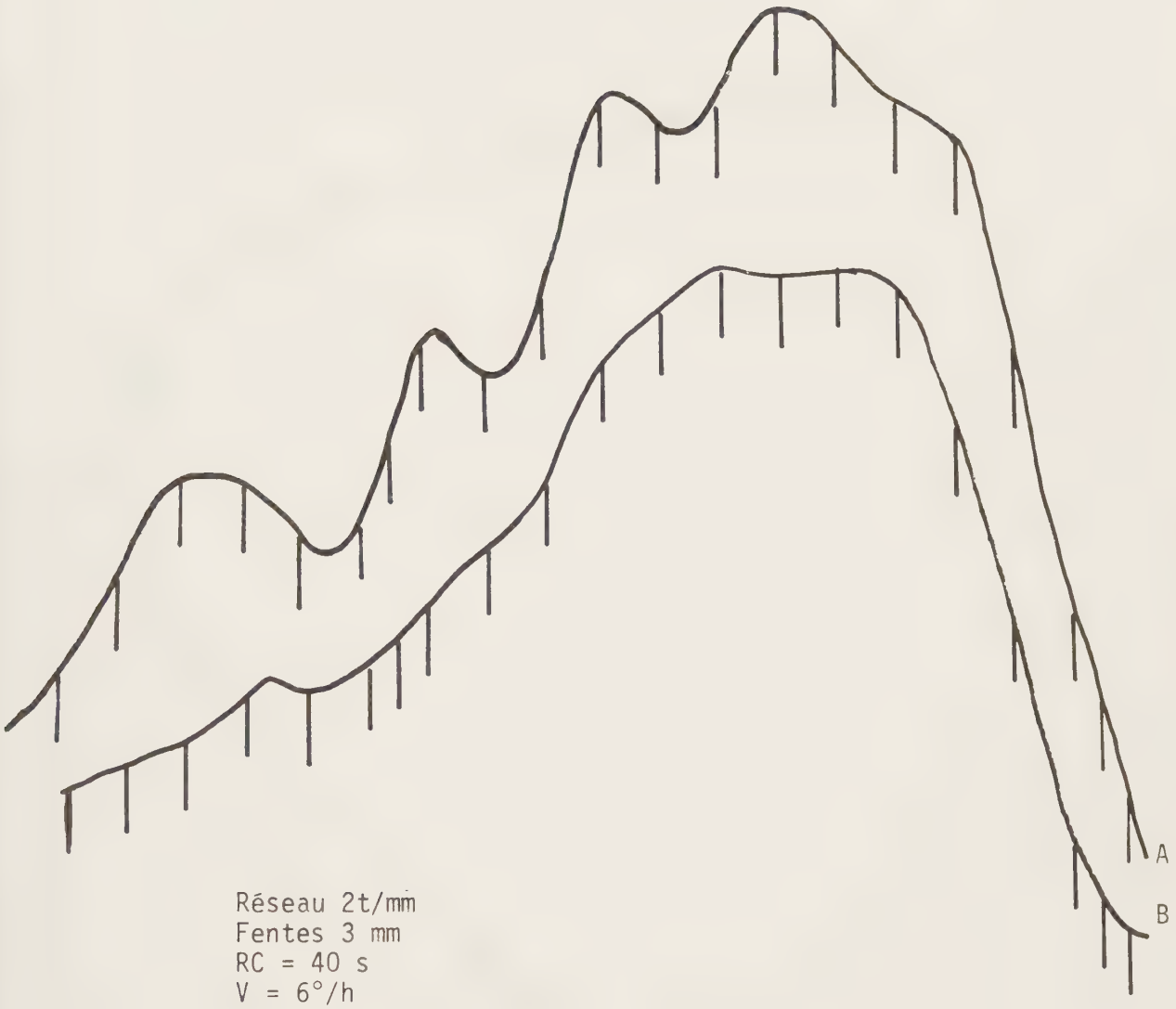
L'observation des franges dues à l'épaisseur de l'enveloppe de quartz de la lampe, sans fournir la preuve de la très bonne pureté spectrale de ce spectromètre, n'en témoigne pas moins de son niveau de qualité. En effet, s'il est exact que la majeure partie de l'énergie rayonnée par la lampe dans le domaine des basses fréquences provient de son plasma, il ne faut pas oublier le rayonnement du quartz chauffé. Le coefficient de contraste de ces franges doit donc être faible et leur visibilité nulle, sauf dans le cas d'une pureté spectrale suffisamment poussée.

II.3. EXTENSION DU DOMAINE D'EXPLORATION DU SPECTROMETRE. FABRICATION DE RESEAUX

Une tentative de fabrication peu coûteuse de réseaux pour l'infrarouge lointain à l'aide d'une fraiseuse dont les déplacements sont contrôlés par des comparateurs au micron, a été effectuée sur alliage AU4G dans l'atelier du Département "Mesures Physiques" de l'Institut Universitaire de Technologie (IUT).

Pour vérifier les performances de ces réseaux, nous avons comparé la répartition spectrale de l'énergie et la résolution (spectre de la vapeur d'eau) fournies par un réseau de haute qualité provenant des établissements Bauch et Lomb de pas 250 microns avec celles d'un réseau de même pas, fraisé à l'IUT. Les figures n°20 et 21 montrent, à l'évidence, qu'à la résolution utilisée, ces deux réseaux ont des performances analogues.

Ces résultats encourageants nous ont incités à faire réaliser un réseau de pas 1 mm qui, associé à des grilles tissées de 340 microns, permet, sans lumière parasite apparente, d'atteindre la longueur d'onde de 1000 microns. (On teste la lu-



Réseau 2t/mm
Fentes 3 mm
RC = 40 s
V = 6°/h
Filtre : 2 grilles 154 µ

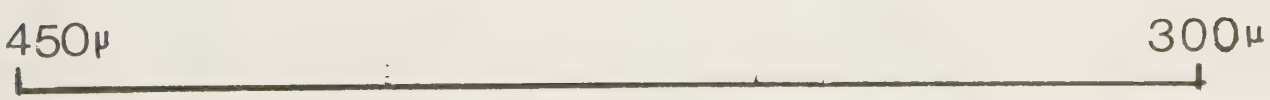


Fig. n°19 Courbe (A) : Lampe normale

Courbe (B) : Lampe à enveloppe déformée

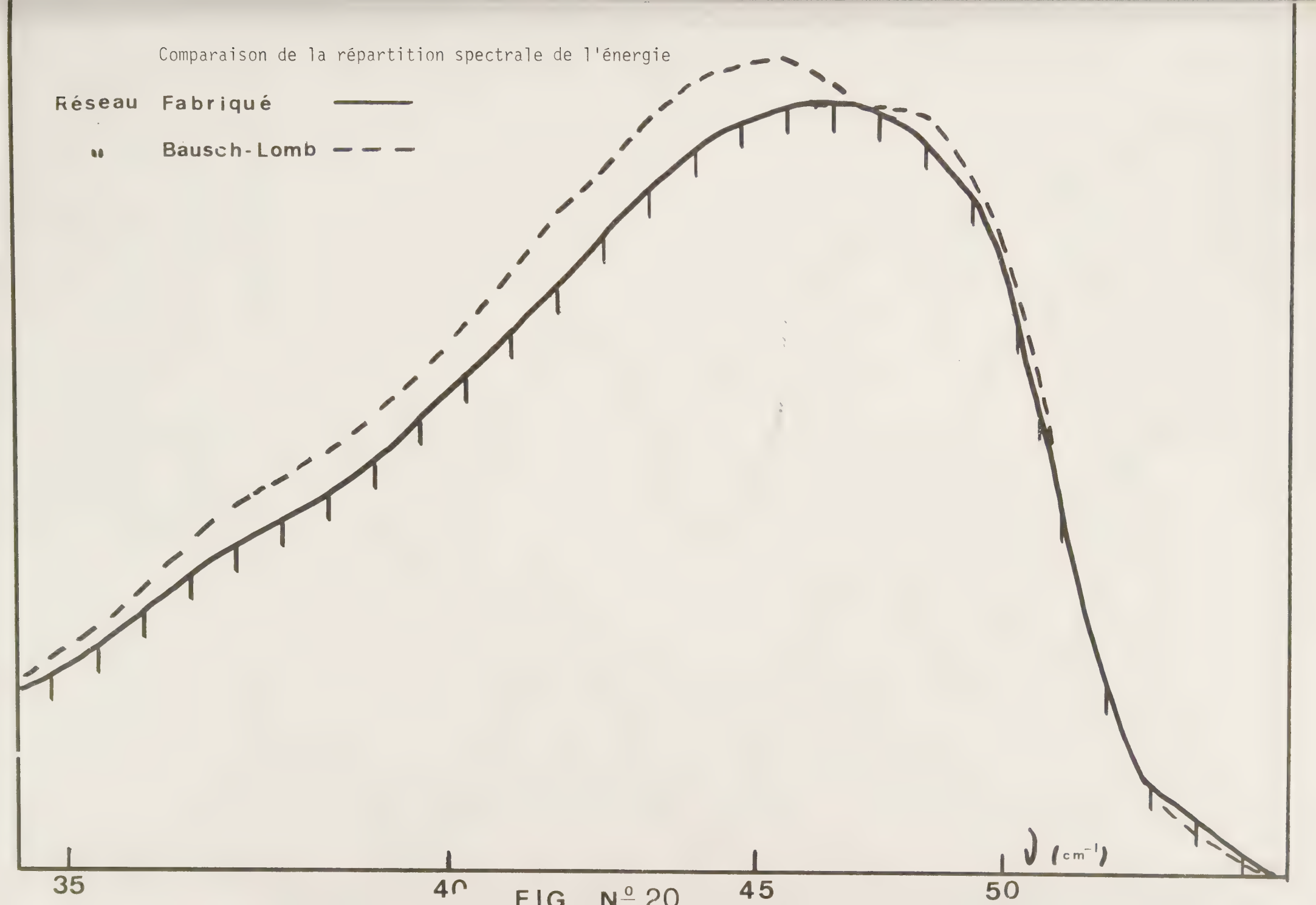

Comparaison de la répartition spectrale de l'énergie
Réseau Fabriqué
" Bausch-Lomb
35
40
45
50
ν (cm⁻¹)

FIG. N° 20

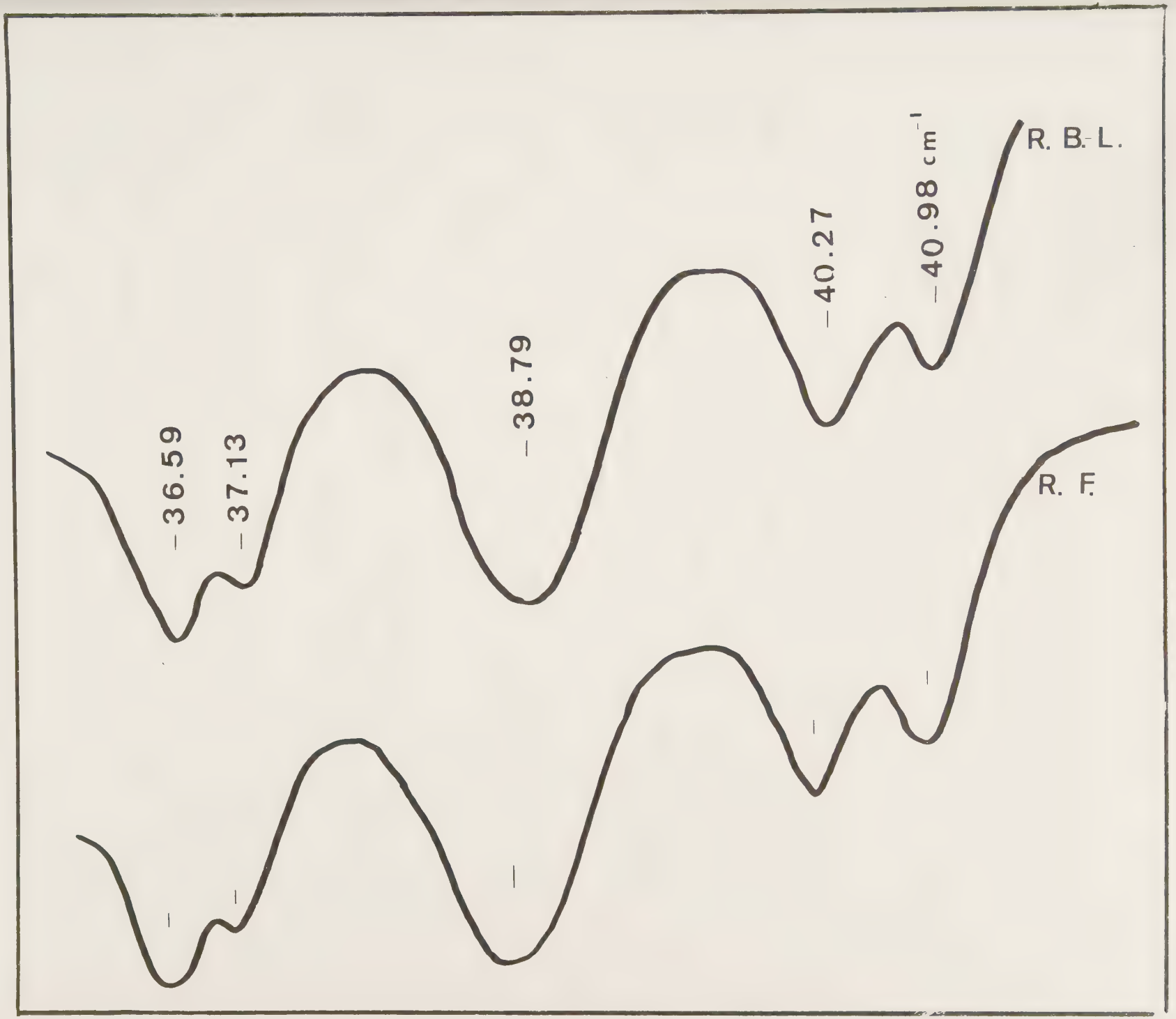


FIG. N° 21

Comparaison de la résolution obtenue avec chacun des réseaux

mière parasite en substituant au réseau principal un réseau de pas moitié qui diffractera dans le premier ordre ce que le réseau précédent diffractait dans le second ordre dans la même direction). Ce réseau nous a permis d'examiner les raies de rotation de CO contenu dans la cuve de 80 cm sous une pression de 2 atm. : figure n°22.

Plusieurs auteurs /45-46/ avaient déjà signalé la possibilité de réaliser simplement des réseaux pour l'infrarouge lointain. Mais l'avantage de l'emploi d'une fraise pour tracer des réseaux de pas aussi importants que ceux utilisés dans ce domaine spectral, réside dans le fait que l'on obtient ces réseaux en une ou deux passes seulement, alors qu'avec un outil, le même résultat exige jusqu'à six passes /47/.

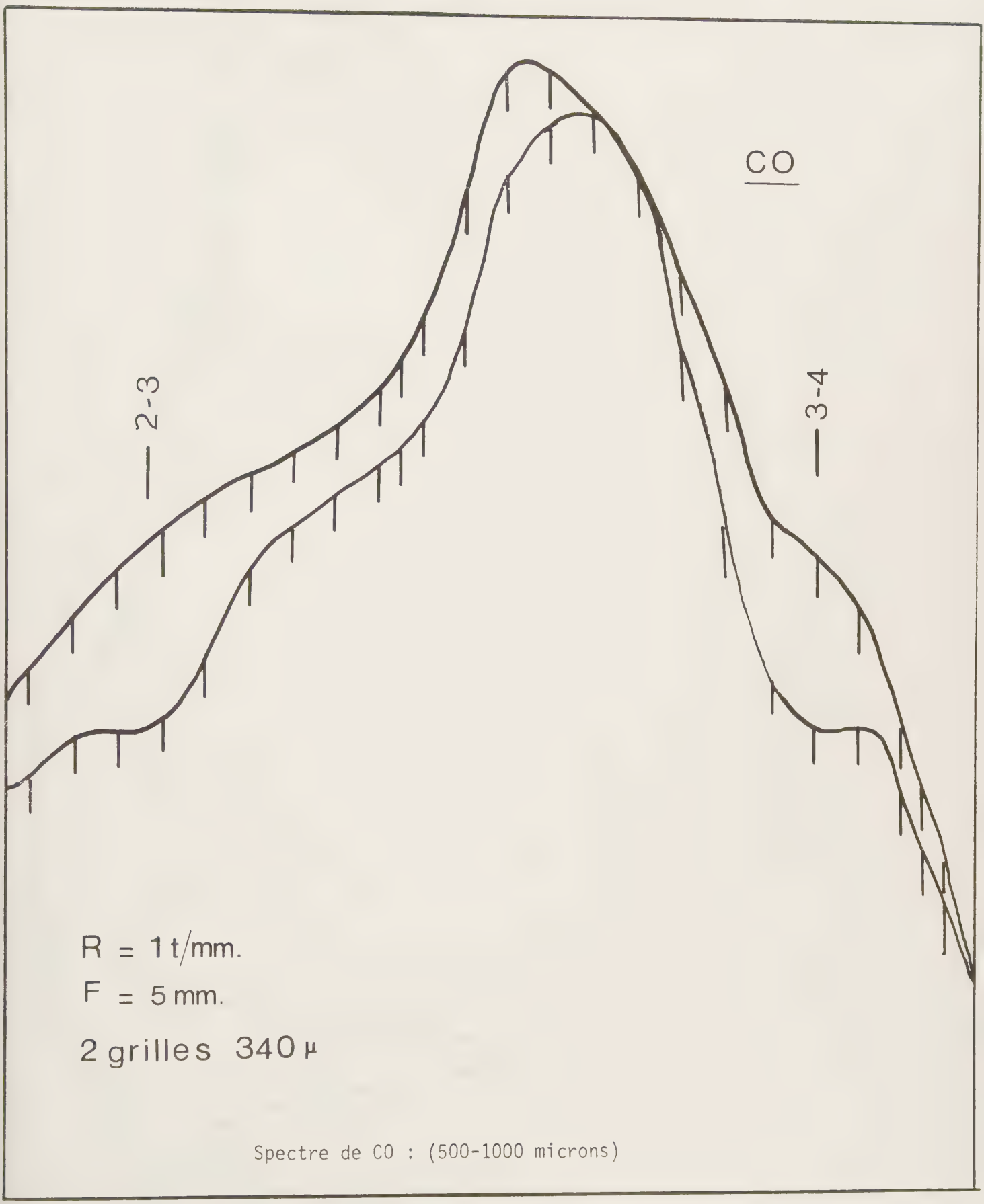
II.4. VERIFICATION DE LA LINEARISATION EN NOMBRE D'ONDES DU DEFILEMENT DU SPECTRE. EFFETS DE L'ASSERVISSEMENT DES FENTES

La linéarisation du défilement du spectre en nombre d'ondes a été vérifiée en enregistrant la partie du spectre de la vapeur d'eau comprise entre 35 et 50 cm^{-1}.

Pour cette étude, le spectromètre est équipé d'un réseau de 4 t/mm, de deux grilles de 99 microns et de fentes variables qui lui assurent en principe une résolution constante de 0,3 cm^{-1} sur tout l'intervalle exploré. La figure n°23 représente le spectre obtenu que l'on peut comparer à celui de la figure n°17e.

En relevant sur cet enregistrement les positions relatives des différentes raies et en les rapportant sur un graphique, en fonction de leurs nombres d'ondes, on constate que la courbe d'étalonnage est rectiligne (figure n°24).

Pour en avoir la confirmation, nous avons refait



Spectre de CO : (500-1000 microns)

Fig. n° 22

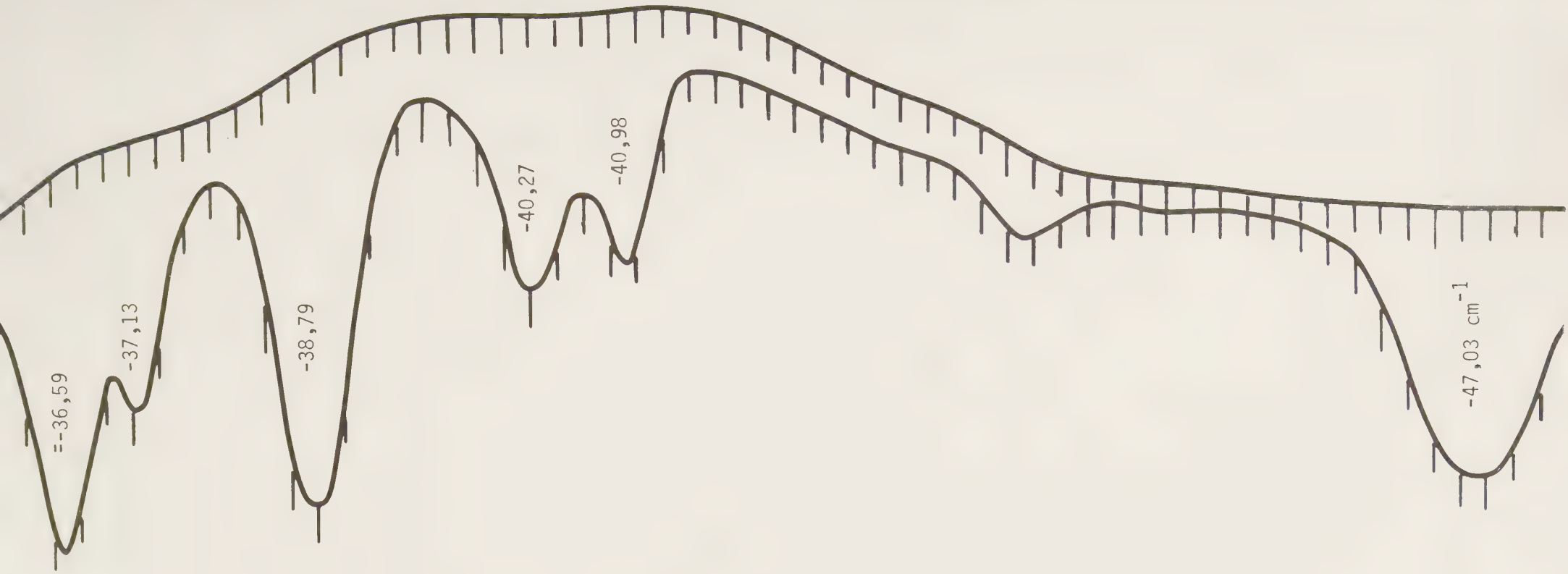


Fig n° 23

Spectre vapeur d'eau - fentes asservies
Réseau 250 microns
Filtres : 2 grilles de 93 microns

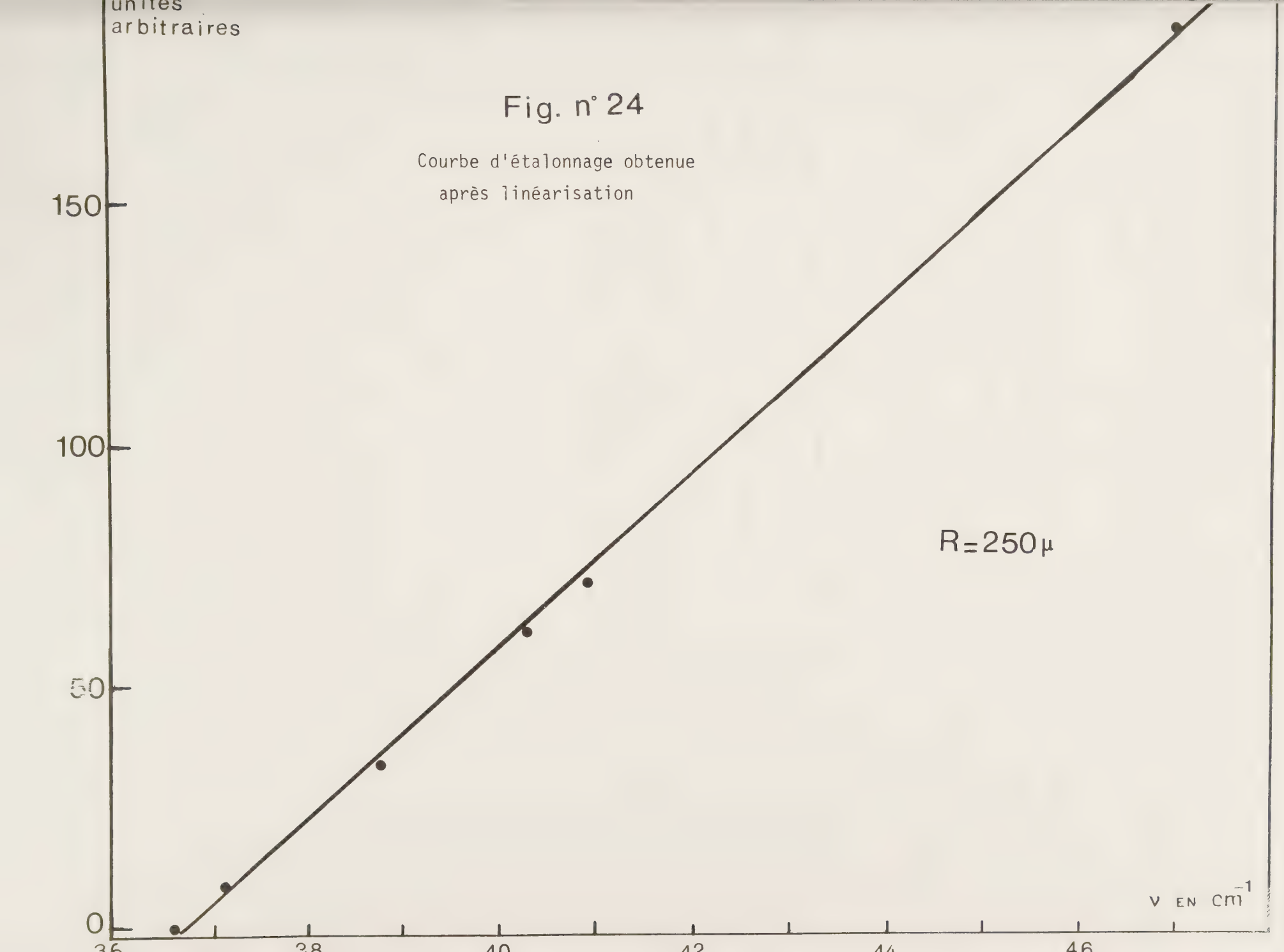


Fig. n° 24

Courbe d'étalonnage obtenue
après linéarisation

l'expérience avec le spectre de la vapeur d'eau comprise entre 47 et 65 cm^{-1} (réseau de 5,5 t/mm - 2 grilles de 77 microns). La figure n°25 rend compte de la courbe d'étalonnage de ce nouvel enregistrement. On voit que la linéarisation est parfaitement obtenue.

Le spectre de la figure n°23 montre en partie l'action de l'asservissement des fentes. La ligne de base de ce spectre ne décroît plus aussi rapidement qu'elle ne le fait pour celui de la figure 17e enregistré avec des fentes de largeurs fixes, mais reste pratiquement horizontale,ce qui confère au spectre un aspect plus expressif.

Sur la figure n°26, qui représente les raies de C0 dans la région 35 - 50 cm^{-1}, on vérifie que l'asservissement des fentes est satisfaisant puisque toutes ces raies présentent sensiblement la même largeur. En effet, à la pression choisie pour cette expérience, les raies de C0 ont, pour notre appareil, une largeur négligeable /48/ et ce que l'on voit, ce sont les fonctions d'appareil du monochromateur en divers points du spectre: leur similitude prouve que la résolution est bien constante sur tout l'intervalle spectral étudié.

§§§

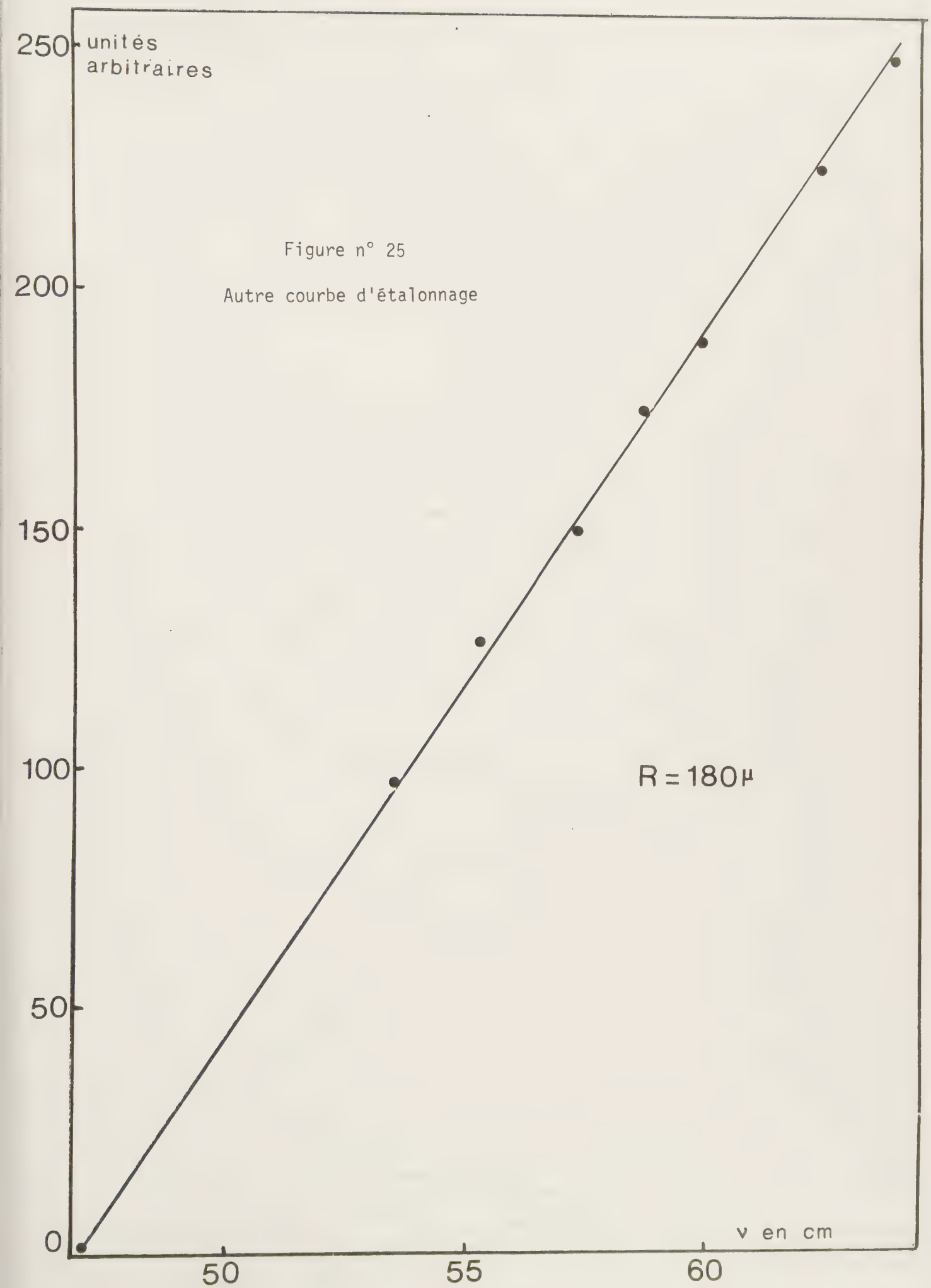


Figure n° 25

Autre courbe d'étalonnage

unités
arbitraires
250
200
150
100
50
0
R = 180h
V en cm
60
55
50

Fig. n° 26

Raies de CO avec les fentes asservies

CHAPITRE III

METHODE DE CORRECTION DES PROFILS SPECTRAUX ENREGISTRES

INTRODUCTION

Par suite de la résolution finie du spectromètre, les spectres enregistrés ne traduisent jamais exactement les profils réels des raies, mais seulement celui du produit de convolution de ces profils par la fonction d'appareil du monochromateur. Celle-ci, comme on le sait /49/, est la fonction enregistrée lorsque la fente d'entrée est éclairée par une radiation "monochromatique".

Si l'on néglige les aberrations du montage, elle se ramène donc au produit suivant:

$$A_1 * A_2 * A_3$$

* est le symbôle représentant la convolution
A_1 , la fonction de la fente d'entrée
A_2 , celle de la fente de sortie
A_3 , la fonction de diffraction du réseau.

Dans notre cas particulier, ce sera le produit de convolution d'une fonction de diffraction par une fonction triangle.

Pour mesurer les demi-largeurs des raies, on a donc le choix entre:

- analyser des grandeurs non affectées ou peu affectées par les erreurs d'appareillage
- ou corriger les résultats obtenus.

Dans ce chapitre, nous analyserons d'abord la méthode dite de la "largeur équivalente", en précisant les raisons qui nous l'on faite écarter; puis, nous exposerons la méthode de "pseudo-déconvolution" que nous avons mise au point; ensuite, nous présenterons les résultats de deux tests qui nous ont permis de délimiter le domaine de validité de cette méthode; enfin, expérimentalement, nous montrerons qu'elle peut servir à améliorer la résolvance du spectromètre.

III.1. METHODE DE LA LARGEUR EQUIVALENTE /50/

Dans cette méthode, l'hypothèse de départ admet que la raie d'absorption étudiée a un profil de Lorentz, l'élargissement de la raie étant dû à un effet de pression :

$$P(\nu) = 1 - \exp\left(\frac{-\frac{S\ell}{\pi\gamma}}{\left(\frac{\nu - \nu_o}{\gamma}\right)^2 + 1} \right) \qquad (1)$$

$$= 1 - \exp\left(k(\nu) . \ell \right)$$

où :

ℓ = longueur de la cuve d'absorption
$k(\nu)$ = coefficient d'absorption
γ = demi-largeur de la raie
ν_o = fréquence au centre de la raie
S = intensité de la raie = $\int_o^\infty k(\nu) . d\nu$

On définit ensuite une grandeur W appelée "largeur équivalente" donnée par :

$$W = \int_o^\infty P(\nu) . d\nu$$

On démontre /51/ que W est peu affectée par la fonction d'appareil du spectromètre lorsque celle-ci a une demi-largeur voisine de γ.

Des formules précédentes, il se dégage que W se ramène à l'équation de Ladenburg-Reiche :

$$W = 2\pi\gamma f(x)$$

avec

$$f(x) = x \left[J_o(ix) - iJ_1(ix) \right] . \exp(-x)$$

et où :

$$x = \frac{S\ell}{2\pi\gamma}$$

J_o et J_1 étant les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1.

Lorsque $x < 0,5$, nous nous trouvons dans la région dite "linéaire" de la courbe de Labenburg-Reiche :

$$f(x) \simeq x$$

et

$$W \simeq S.\ell$$

Quand $x >> 0,5$, dans celle dite "de la racine carrée" :

$$f(x) \simeq \left(\frac{2\pi}{x}\right)^{1/2}$$

et

$$W \simeq 2\left(S.\gamma.\ell\right)^{1/2}$$

Pour déterminer γ à partir de W, on voit qu'il est nécessaire de connaître S.

En infrarouge lointain il est très difficile de mesurer S. En effet, pour y parvenir, il faudrait effectuer au moins deux séries de manipulations avec des cuves de longueurs très différentes de manière à se placer alternativement dans l'un ou l'autre des domaines précités.

En pratique ces deux expériences sont quasiment impossibles à réaliser sur un même gaz.

Par exemple pour HF, dont les raies sont intenses, il faudrait, avec une cuve de dimensions importantes

afin d'éviter d'écrêter les raies, utiliser des pressions partielles de ce gaz si faibles qu'elles ne sauraient être mesurées avec précision à cause de la petitesse des orifices du bâti à pression. Quant aux raies de C0 et à celle (0-1) de NH_3, leur faible intensité fait qu'avec une cuve de petites dimensions, la pression du gaz perturbé devra être très élevée, d'où un risque de recouvrement entre les raies voisines.

Certes, deux autres solutions sont encore possibles :

- calculer théoriquement S
- se servir, lorsqu'elles existent, des valeurs de S trouvées dans le proche infrarouge.

De toute façon, les résultats obtenus par cette méthode expriment la synthèse d'un fait expérimental, allié à des présomptions théoriques; c'est la raison pour laquelle nous n'avons pas cru devoir la retenir.

III.2. METHODE DE "PSEUDO-DECONVOLUTION" UTILISEE

Comme déjà dit, le spectre I_e enregistré représente le produit de convolution de la raie étudiée I_r par la fonction A du spectromètre :

$$I_e(\nu) = \int_o^\infty A(\nu - \nu') \cdot I_r(\nu')\, d\nu' \qquad (1)$$

Corriger $I_e(\nu)$ des effets de la fonction d'appareil revient donc à procéder à une déconvolution.

Plusieurs auteurs /52,53/ ont, dans le proche infrarouge, mis au point, pour effectuer cette déconvolution, diverses méthodes utilisables sur ordinateurs.

Toutes ces méthodes de "pseudo-déconvolution" ont pour base celle de Van CITTERT /54/. Celle-ci consiste à

chercher, par approximations successives, la fonction dont le produit de convolution par la fonction d'appareil restitue le spectre enregistré.

On pose donc :

$$I^{(o)} = I_e$$

On calcule en cascade les produits :

$$I = A * I^{(n)}$$

ou en notations matricielles, après pondération des éléments de la fonction d'appareil :

$$I_i = \sum_j A_{ij} \cdot I_j^{(n)}$$

On corrige la valeur $I_i^{(n)}$ pour obtenir $I_i^{(n+1)}$ par la formule:

$$I_i^{(n+1)} = I_i^{(n)} - K\left[I_i^{(o)} - \sum_j A_{ij} \cdot I_j^{(n)}\right]$$

ou, plus exactement, par :

$$I_i^{(n+1)} = I_i^{(n)} - K\left[I_i^{(o)} - \sum_{j=1}^{i-1} A_{ij} \cdot I_j^{(n+1)} - \sum_{j=i}^{N} A_{ij} \cdot I_j^{(n)}\right]$$

Cette formule est plus efficace pour les calculs numériques sur ordinateur (gain de place en mémoire, restitution plus rapide du profil cherché).

Le facteur K qui pondère la correction apportée, peut être avantageusement remplacé par l'expression suivante :

$$k\left[1 - 2\left|I_i^{(n)} - 0,5\right|\right]$$

On écarte ainsi /55/ les solutions qui ne sont pas physiquement possibles: valeurs de l'absorption négatives ou supérieures à 1.

Pour hâter le calcul, nous avons modifié le processus énoncé ci-dessus et introduit un test qui permet d'adapter automatiquement la valeur de k au type de correction à effectuer. En effet, si pour $I^{(n)}$ l'expression

$$\sum_i \left[I_i^{(o)} - I_i \right]^2$$

cesse de décroître, on néglige la dernière itération et on recommence le calcul avec $I^{(n-1)}$ en prenant k/2 à la place de k; le calcul est arrêté lorsque k devient inférieur à une valeur fixée ou que le nombre d'itérations égale 16.

Par ailleurs, la solution d'un problème de déconvolution n'est pas unique. Ainsi, si I_r est solution de (1),

$$I'_r = I_r + \eta$$

où η vérifie :

$$\int_o^\infty A(\nu - \nu')\ \eta(\nu')\ d\nu' = 0 \qquad (2)$$

est aussi solution de (1).

L'équation (2) est satisfaite, en particulier, par une fonction $\eta(\nu')$ qui traduit les fluctuations aléatoires des données (bruit de fond) ou qui apparaissent au cours des calculs (erreurs de troncature des résultats numériques).

Un lissage des données et des résultats à différentes étapes du calcul évite aux parasites de devenir gênants.

La fonction d'appareil et les données initiales sont tout d'abord lissées par un polynôme de degré 4 localisé à neuf points /56/. De la même façon les résultats des calculs

sont ensuite lissés tous les deux cycles d'itération.

En conclusion : comme la forme revêtue par la raie étudiée n'intervient pas dans cette procédure de correction, celle-ci peut, sans inconvénient, être appliquée à n'importe quelle forme de raie.

III.3. TESTS APPLIQUES A LA METHODE DE "PSEUDO-DECONVOLUTION"

Par simulation, nous avons cherché à contrôler la méthode décrite au paragraphe précédent, et à délimiter son domaine d'utilisation.

Deux situations physiques ont été envisagées :

- la première reproduit le cas où la dilution du gaz optiquement actif reste constante, quelle que soit la pression du gaz perturbateur
- la seconde traduit celui dans lequel c'est le nombre de molécules du gaz absorbant qui demeure invariable.

III.3.1. Etude à concentration constante

Dans le prochain chapitre nous verrons que les raies élargies par effet de pression revêtent, du point de vue théorique, une forme de Lorentz; en conséquence, pour notre simulation nous avons admis que les raies peuvent être représentées par les expressions suivantes :

$$P(\nu) = 0{,}9 - \exp\left(\frac{-1}{\left(\frac{\nu - \nu_o}{\gamma}\right)^2 + 1}\right)$$

ν_o = fréquence du maximum d'absorption

γ = demi-largeur du profil de Lorentz (= 0,125 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 2 suivant le profil; l'unité étant la demi-largeur de la fonction d'appareil)

Ainsi tous ces profils représent la même valeur au maximum d'absorption.

En nous rapportant à la formule n°1 du paragraphe 3.1., on voit que le maximum d'absorption d'un profil de Lorentz est donné par :

$$1 - \exp\left(\frac{-S\ell}{\gamma\pi}\right)$$

On peut raisonnablement admettre que les collisions sont binaires et qu'elles n'induisent pas de transferts de populations entre les niveaux de rotation de la molécule active; dans ces conditions :

$$S = S'p$$

et

$$\gamma = \gamma_1 p + \gamma_2 p'$$

p et p' étant respectivement les pressions partielles des gaz "perturbé" et "perturbateur";
γ_1 le coefficient d'auto-élargissement du gaz actif, γ_2 celui de l'élargissement dû au gaz étranger.

Pour des dilutions importantes, on peut négliger le premier terme de γ de sorte que, à concentration constante, c'est-à-dire lorsque le rapport p/p' est invariable, S/γ demeure sensiblement constant et toutes les raies ont le même maximum d'absorption.

Cela posé, nous avons adopté pour fonction d'appareil fictive :

$$A(\nu) = \frac{0,9 - \exp\left(\dfrac{-1}{(\nu - \nu_o)^2 + 1}\right)}{\displaystyle\int_o^\infty \left[0,9 - \exp\left(\frac{-1}{(\nu - \nu_o)^2 + 1}\right)\right] d\nu}$$

(Le dénominateur n'est là que pour ramener à l'unité la surface de la fonction d'appareil).

Le choix de cette expression est justifié par

la figure n°27 sur laquelle on voit que l'une des fonctions d'appareil de notre monochromateur, déterminée par l'enregistrement d'une raie d'absorption très étroite, est voisine d'une forme de Lorentz de même hauteur et même demi-largeur. (L'écart de cette fonction avec la fonction triangle s'explique sans doute par la présence de lumière diffusée). On rejoint d'ailleurs la constatation de BIRNBAUM /13/ dont le spectromètre a une fonction d'appareil intermédiaire entre une Lorentzienne et une Gaussienne.

Dans nos formules, pour représenter l'absorption, la valeur 0,9 a été préférée à 1; de cette façon la raie est entièrement contenue dans un domaine limité, ce qui évite l'apparition d'erreurs consécutives à des absorptions résiduelles aux bornes des intervalles de définition.

Tous nos calculs ont été effectués numériquement avec un pas d'échantillonnage égal à 0,1 fois la demi-largeur de la fonction d'appareil.

Les profils "convolués" ainsi obtenus ont servi de "données" au programme de déconvolution.

Les figures n°28a à 28e montrent les résultats. On remarque que la restitution du profil est excellente lorsque $\gamma = 2$ ou 1; encore bonne quand $\gamma = 0,5$; mauvaise pour $\gamma = 0,25$ et 0,125.

Sur la figure n°29 ont été portées les demi-largeurs des spectres "convolué " - "restauré" - "vrai" en fonction de γ (demi-largeur de la raie de Lorentz). Sur la figure n°30, toujours en fonction de γ, c'est le pourcentage de restauration du maximum d'absorption de la raie qui a été inscrit.

Ces dernières figures /29,30/ illustrent bien les effets de la fonction d'appareil sur les raies.

La mauvaise restitution des profils pour $\gamma = 0,25$ et 0,125 pouvant être attribuée à un pas d'échantillonnage trop grand, tous nos calculs ont été refaits avec un pas de 0,05. Sur les figures n°31a et b, on voit que le profil res-

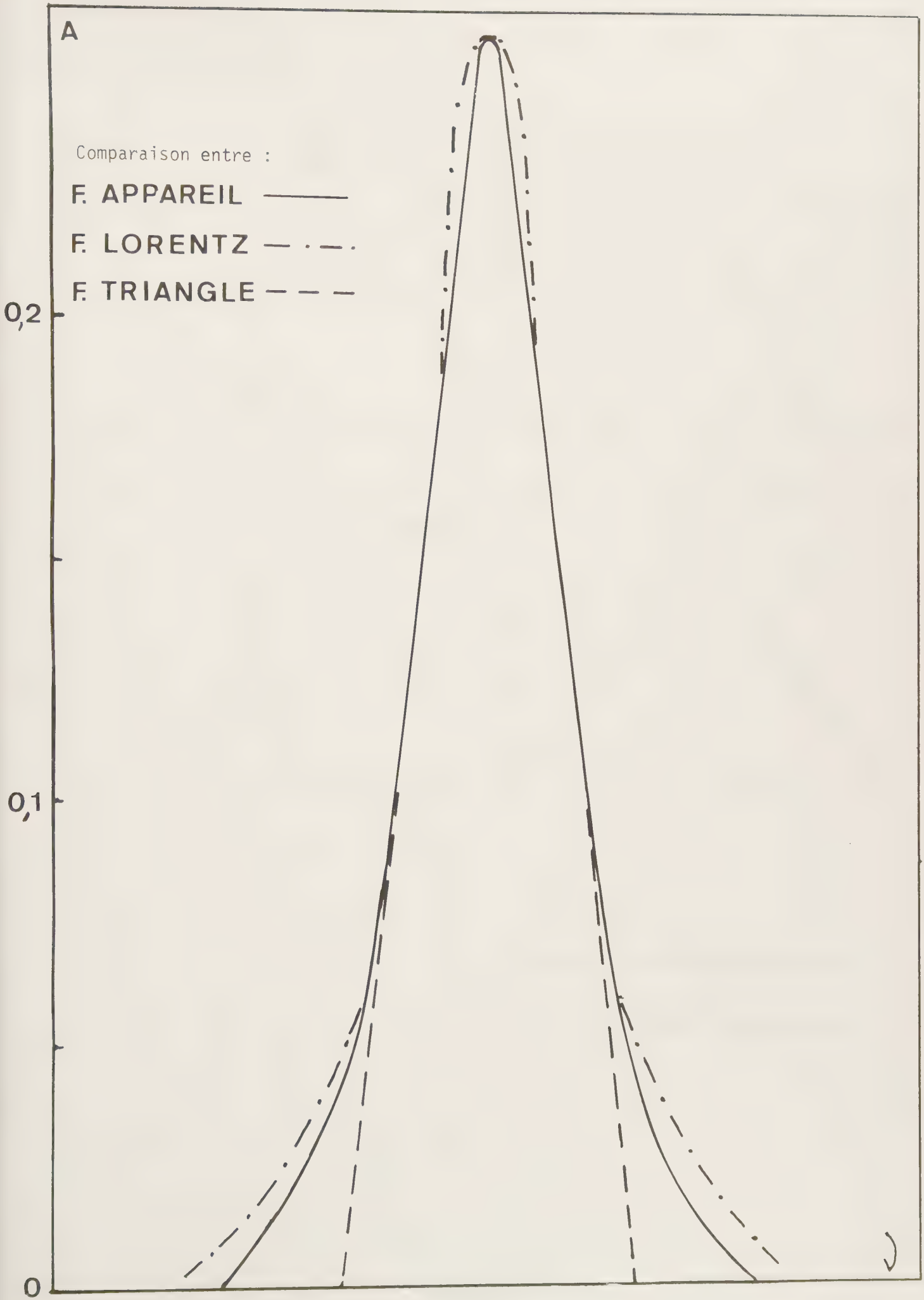
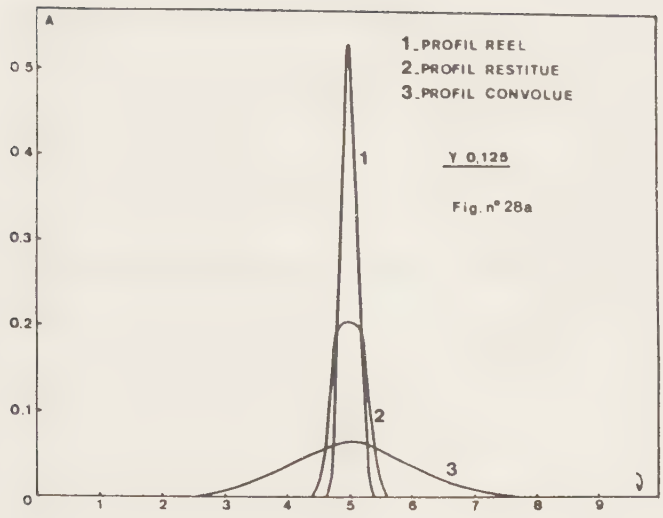
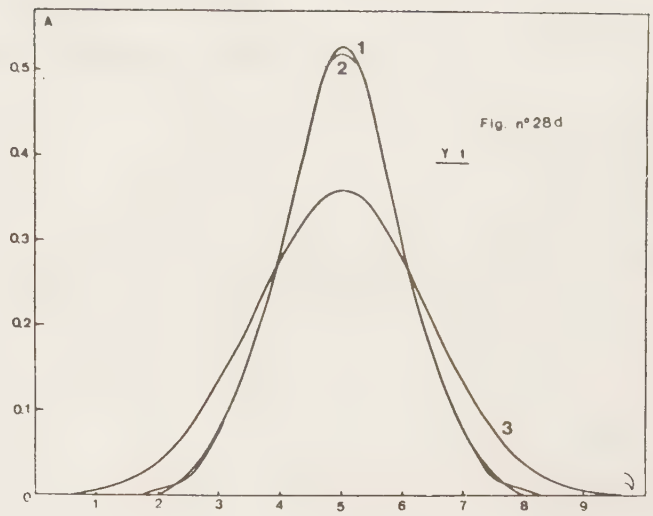
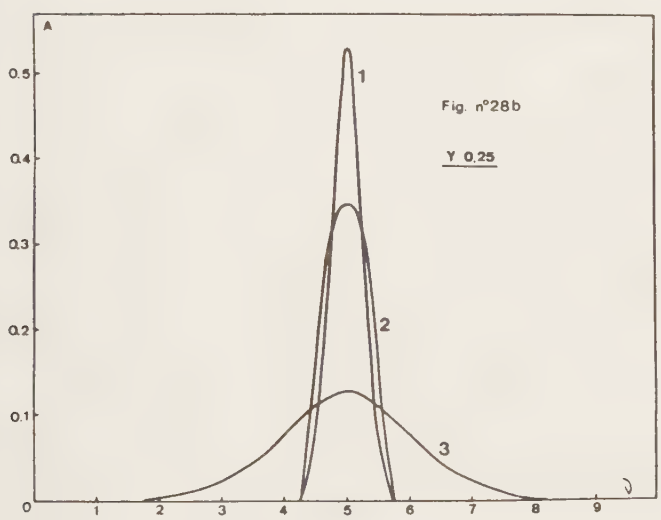
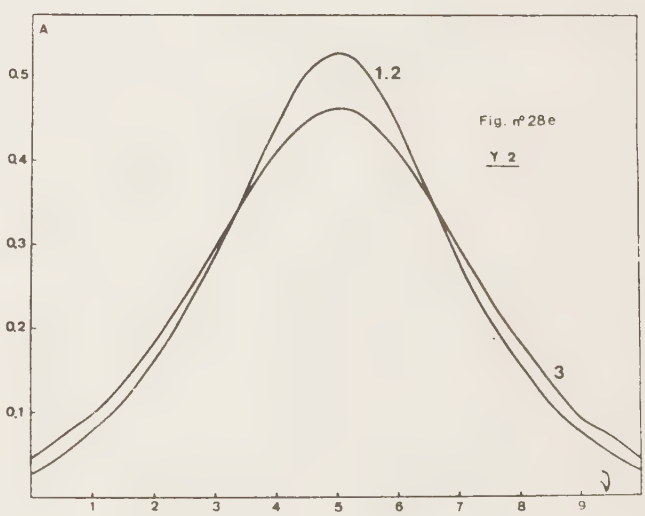


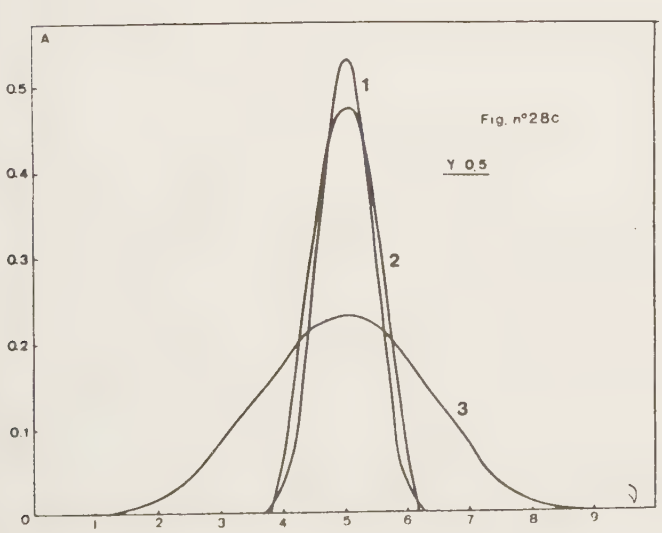
Fig. nº 27











Test, à concentration constante,

de la méthode de déconvolution

MAX. ABSORPTION PROFIL : 1-REEL
2-RESTITUE
3-CONVOLUE

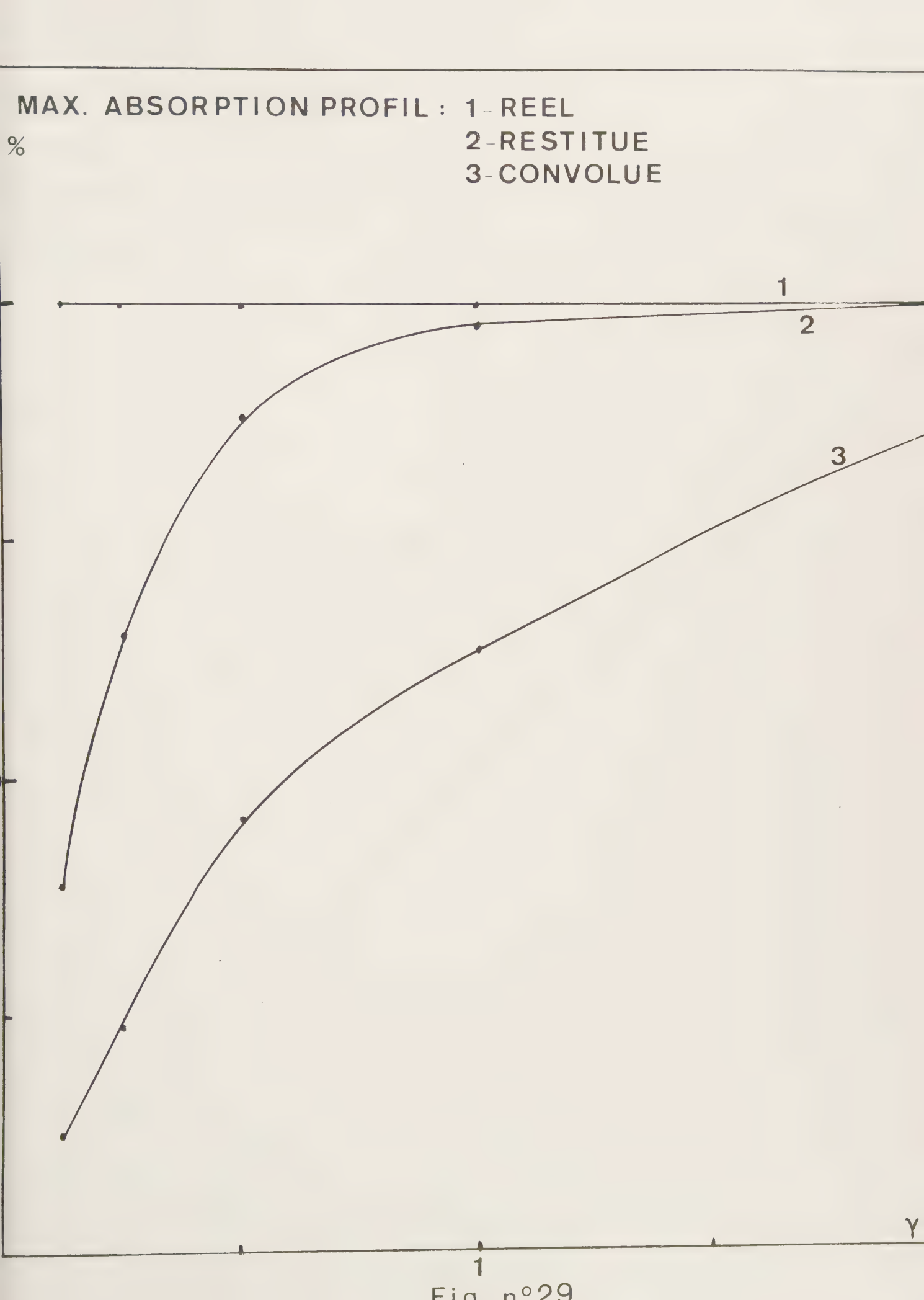


Fig. n°29

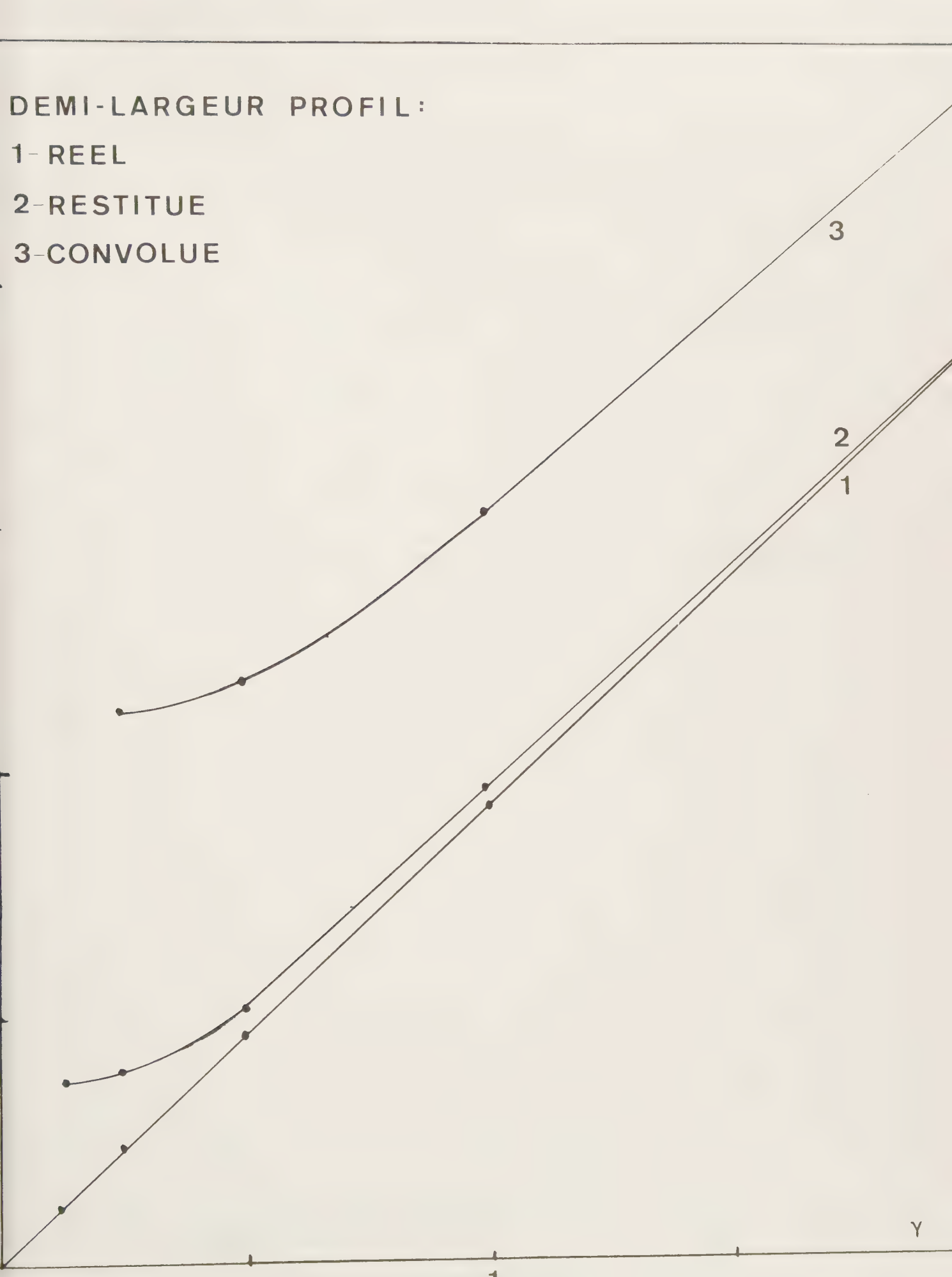


Fig. nº30

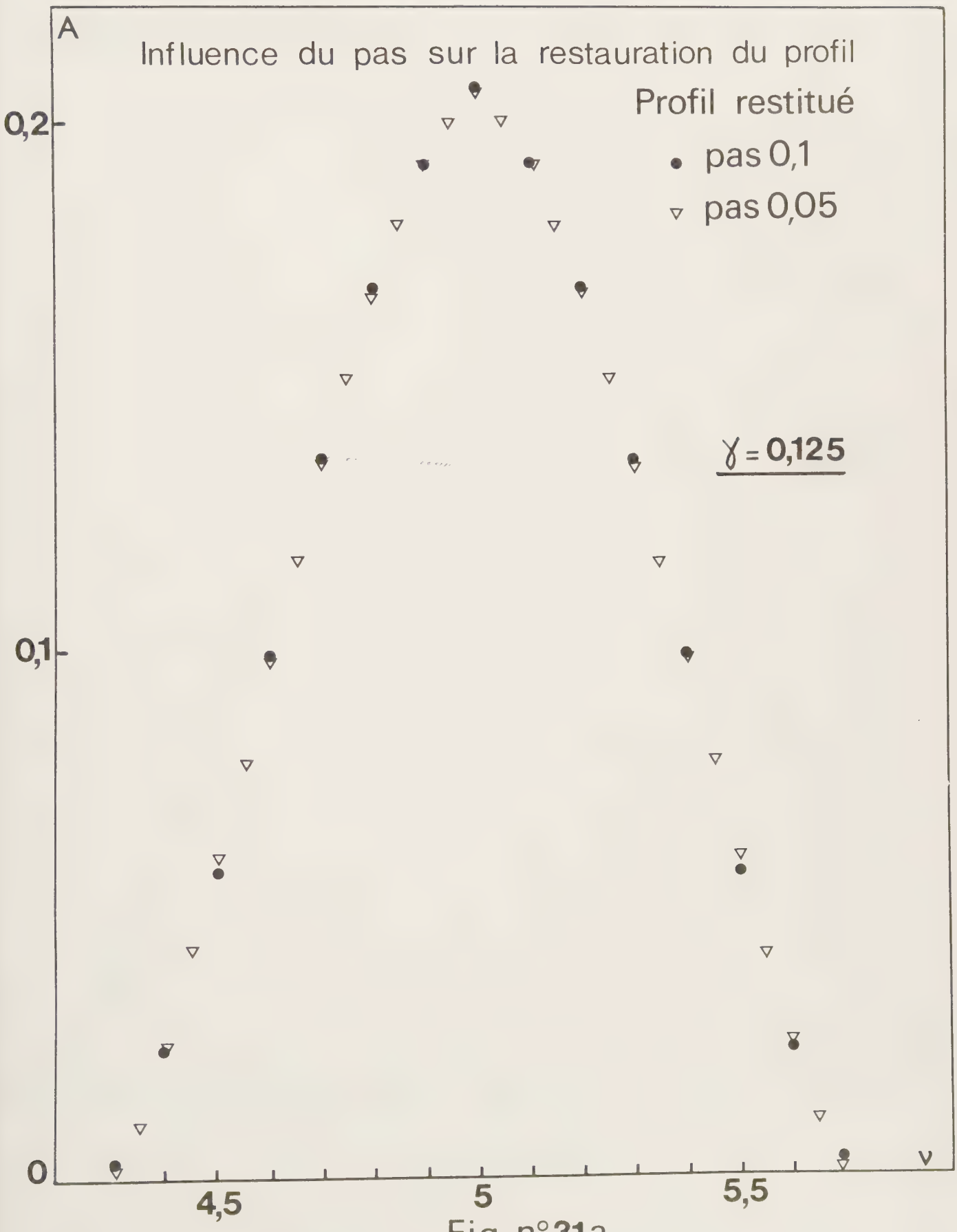

A
Influence du pas sur la restauration du profil
Profil restitué
pas 0,1
pas 0,05
γ = 0,125
0,2
0,1
0
4,5
5
5,5
ν

Fig. n° 31a

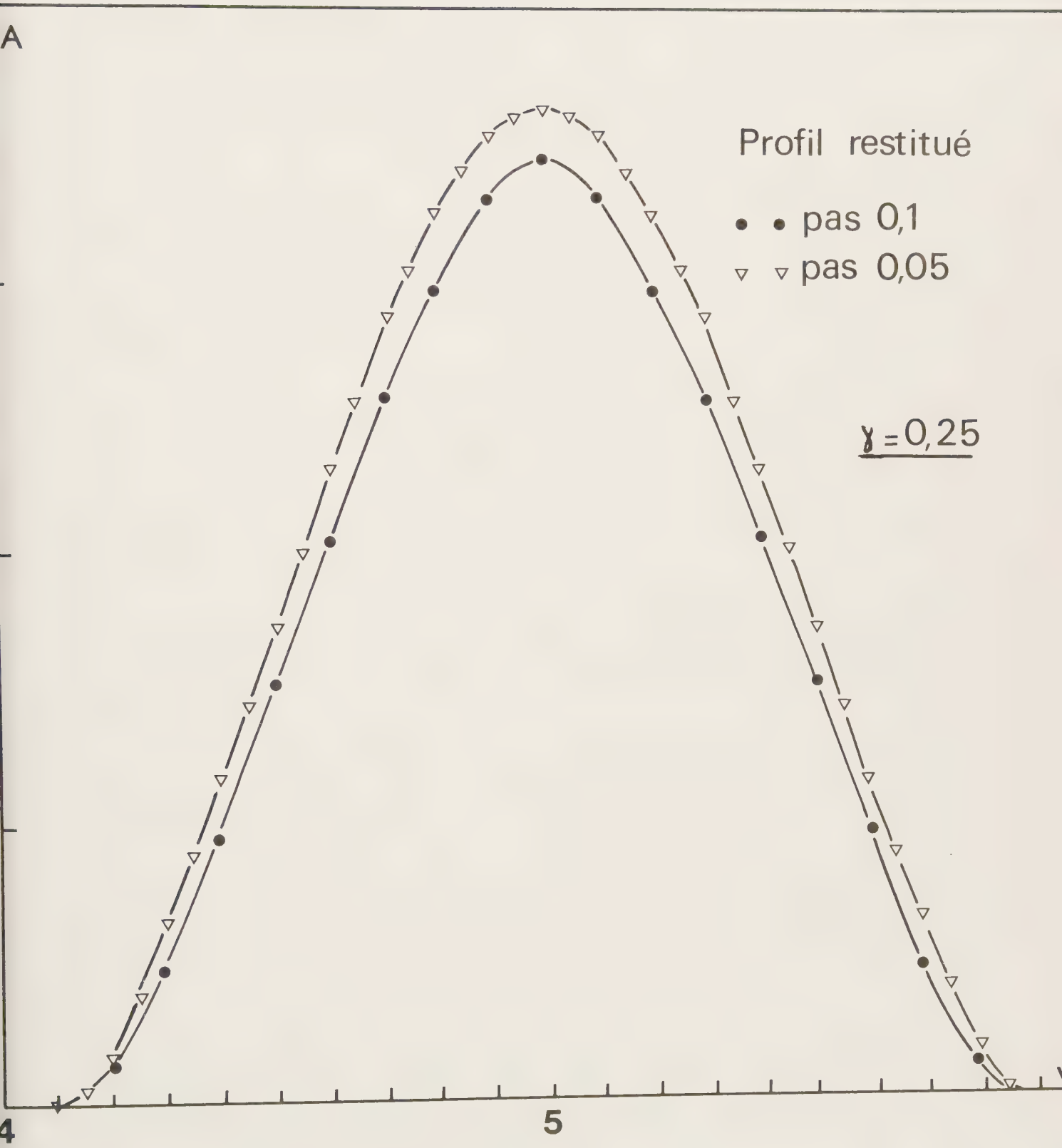


Fig. n° 31 b

titué n'a guère été amélioré: dans les cas extrêmes la récupération complète de l'information devient impossible.

III.3.2. Analyse du cas où le nombre de molécules du gaz absorbant reste invariable

Pour étudier ce cas, nous avons conservé la même fonction d'appareil et pour nos calculs, les mêmes dispositions que celles précédemment adoptées.

Les raies sont maintenant représentées par les expressions ci-après :

$$P(\nu) = 0,9 - \exp\left(\frac{-\frac{0,75}{\gamma}}{\left(\frac{\nu - \nu_o}{\gamma}\right)^2 + 1}\right)$$

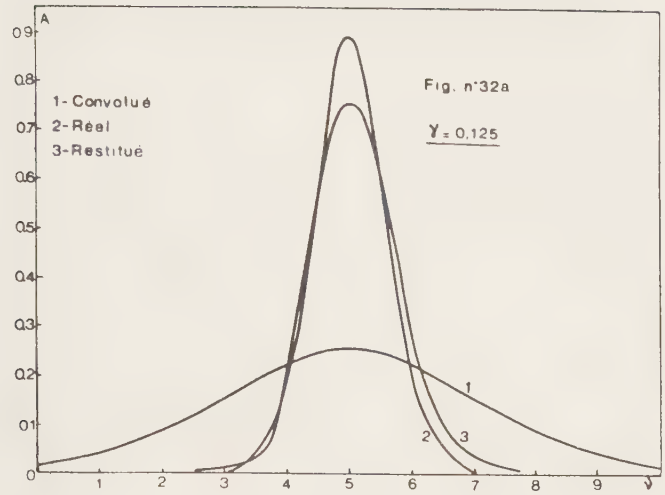
γ prenant toujours les valeurs 0,125 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; suivant le profil.

La hauteur du maximum d'absorption diminue lorsque γ augmente ce qui reflète bien la situation physique envisagée : S reste le même pour toutes les pressions du gaz perturbateur.

Les figures n°32a à 32e traduisent les résultats. Ils sont meilleurs que les précédents à cause de la hauteur importante des raies de $\gamma = 0,25$ et 0,125.

Sur les figures n°33 et 34 sont portés respectivement les demi-largeurs et les pourcentages de restauration en fonction des demi-largeurs réelles et non en fonction de γ comme sur les figures n°29 et 30.

En conclusion, cette méthode améliore toujours les résultats par rapport à ceux des spectres convolués, et permet de récupérer la presque totalité de l'information lorsque la largeur de la raie étudiée est au moins égale à la moitié de celle de la fonction d'appareil.



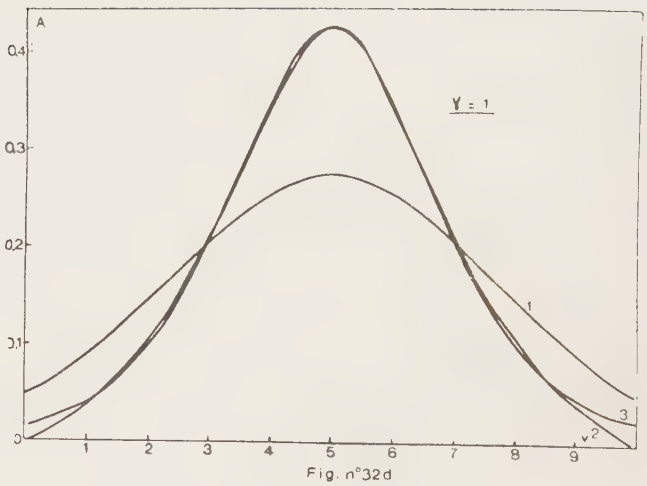
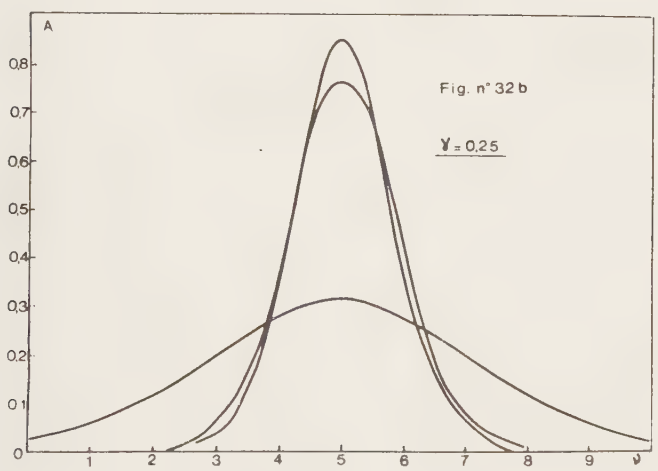


Fig. n°32d



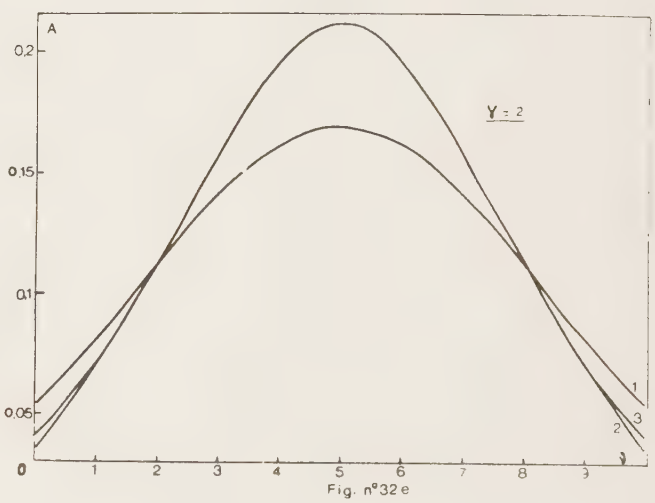


Fig. n°32e

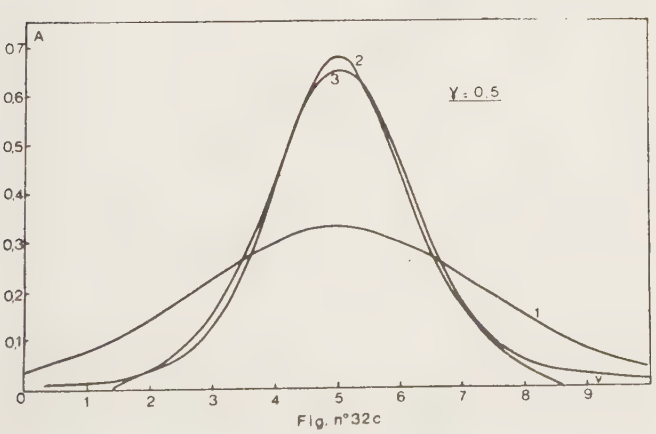


Fig. n°32c

Test de la méthode de déconvolution

à nombre de molécules actives constant

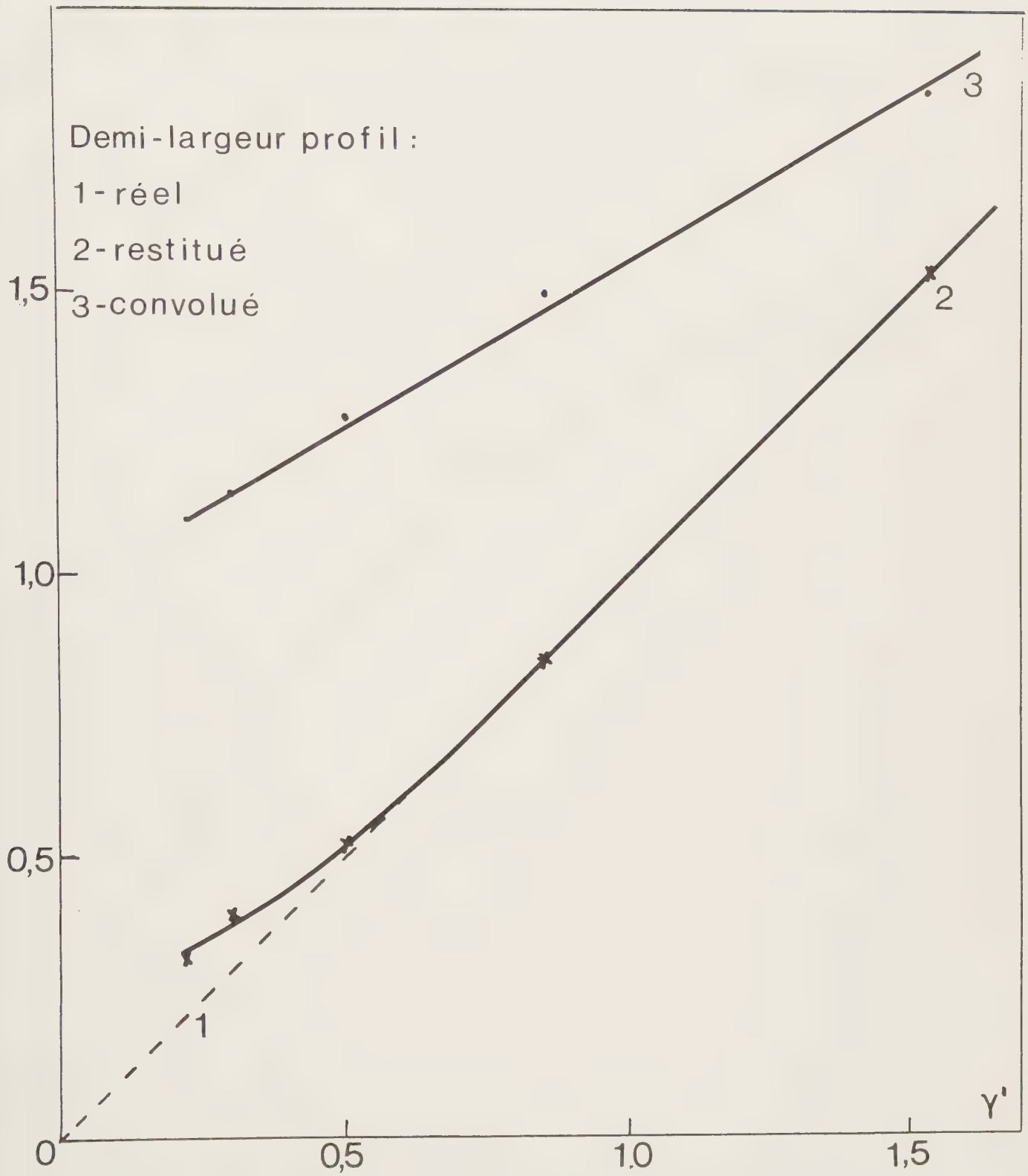

Demi-largeur profil :
1-réel
2-restitué
3-convolué
1,5
1,0
0,5
0
0,5
1,0
1,5
γ'
1
2
3

Fig. n° 33

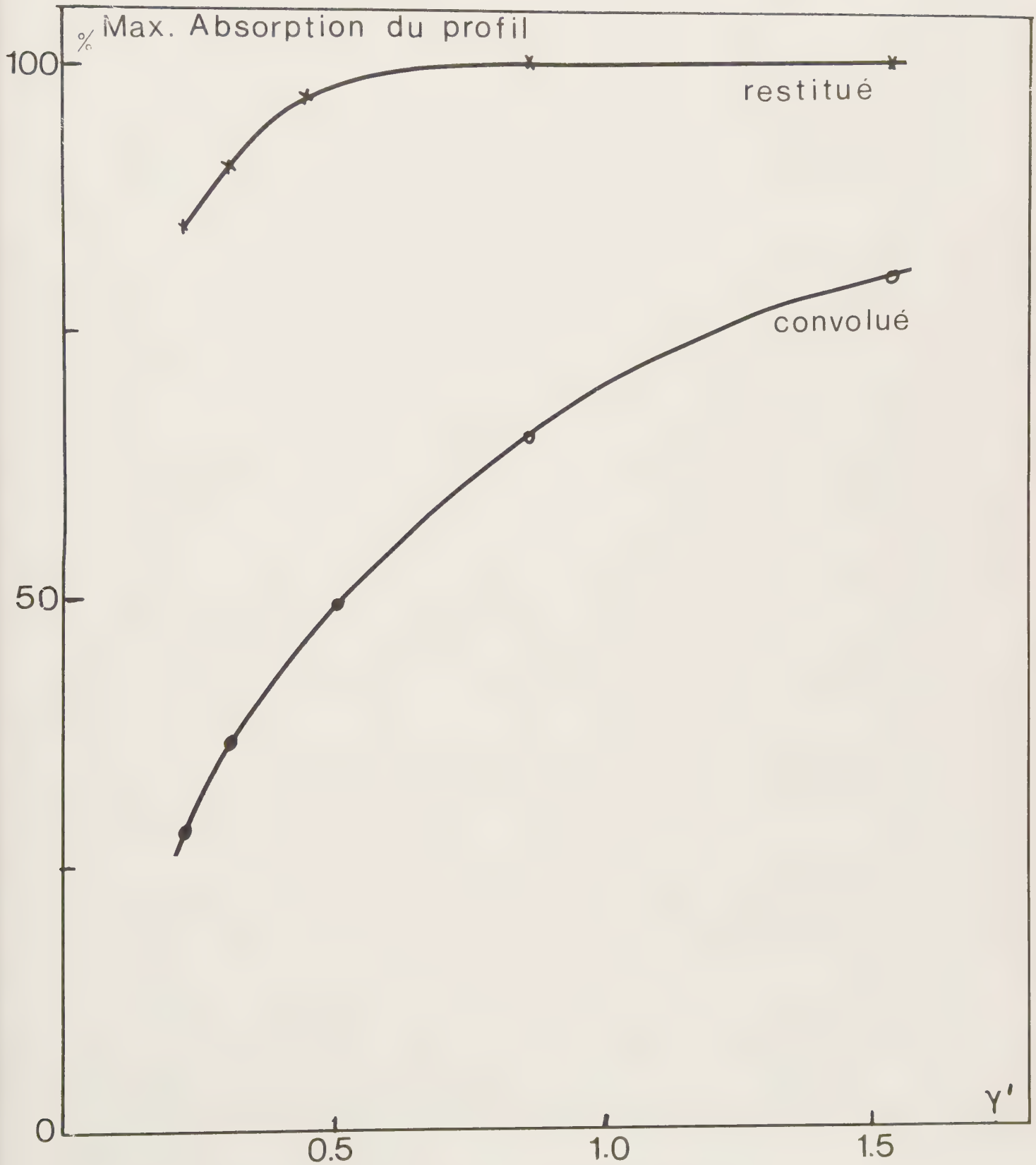

% Max. Absorption du profil
100
50
0
restitué
convolué
0.5
1.0
1.5
γ'

Fig. n°34

III.4. UTILISATION DES DONNEES FOURNIES PAR LA CHAINE AUTOMATIQUE. RELEVEMENT DE LA RESOLVANCE APPARENTE DU MONOCHROMATEUR PAR LA "PSEUDO-DECONVOLUTION"

Pour déterminer les conditions optimales d'exploitation des données fournies par la chaîne automatique, il nous a paru nécessaire de reprendre l'étude systématique de l'action du lissage mathématique sur un spectre.

Un enregistrement des raies de la vapeur d'eau comprises entre 36 et 50 cm^{-1} (figure n°23), entaché d'un fort bruit de fond, a fait l'objet d'un double lissage par un polynôme de degré trois localisé successivement à 7, 9, 13, 15, 21 points /56/. Les figures n°35a et b montrent l'évolution de ces données en fonction du nombre de points retenus et permettent de conclure que toutes les fluctuations aléatoires peuvent être supprimées par un choix judicieux du nombre de points sur lesquels le lissage est localisé.

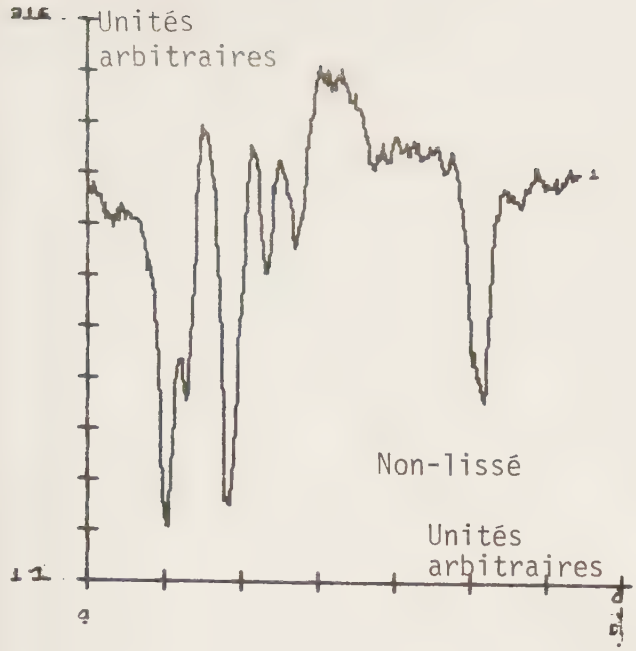
Les figures n°36a à h mettent en relief les effets du lissage aux différentes étapes du calcul d'un spectre. L'enregistrement du "vide" a été lissé sur vingt et un points, celui de la "vapeur d'eau" ainsi que les différents spectres obtenus l'ont été sur neuf points.

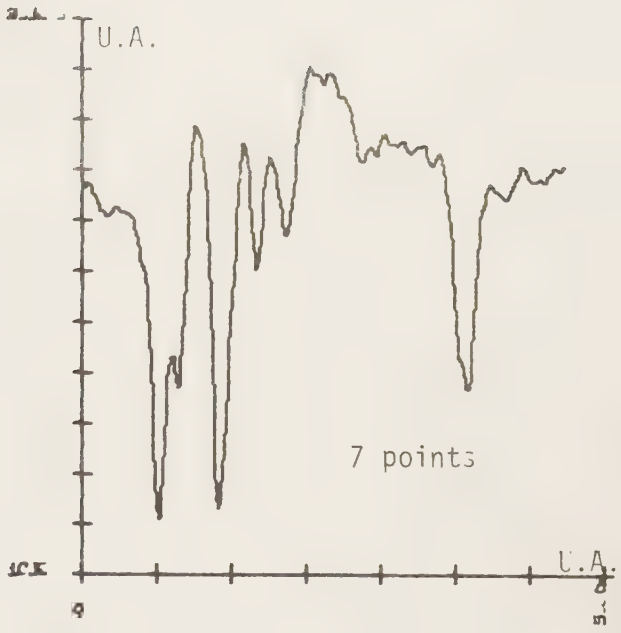
Cette étude étant simplement qualitative,nous avons déconvolué le spectre de la figure n°36h en prenant pour fonction d'appareil une fonction triangle.

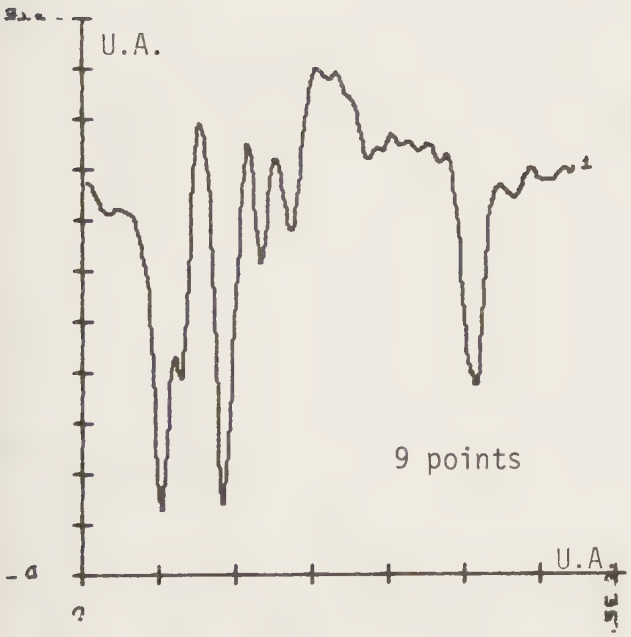
La figure n°37 montre que le gain en résolution apporté par cette méthode est très important puisque des raies peu résolues le sont complètement après déconvolution.

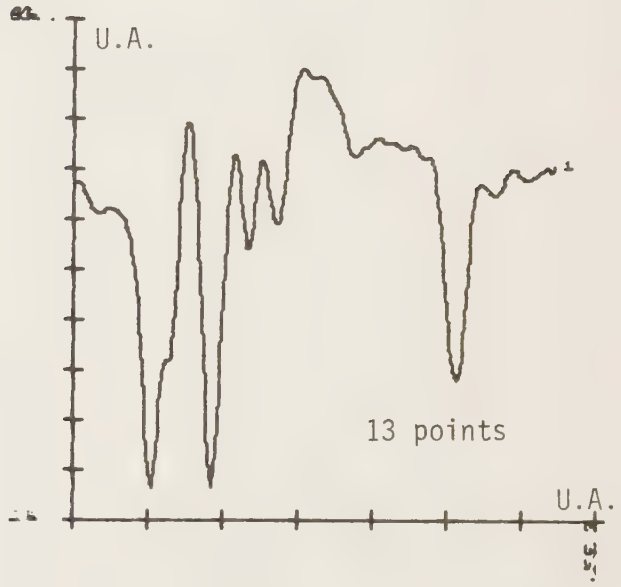
Il faut toutefois ajouter que cette méthode agit comme un amplificateur de défauts dans la forme des raies et qu'il est indispensable d'analyser les résultats obtenus pour chaque étude particulière avant de les utiliser.

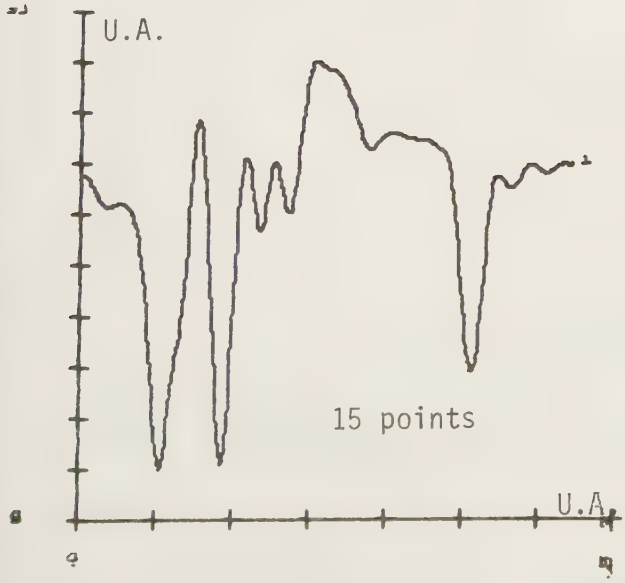
§§§











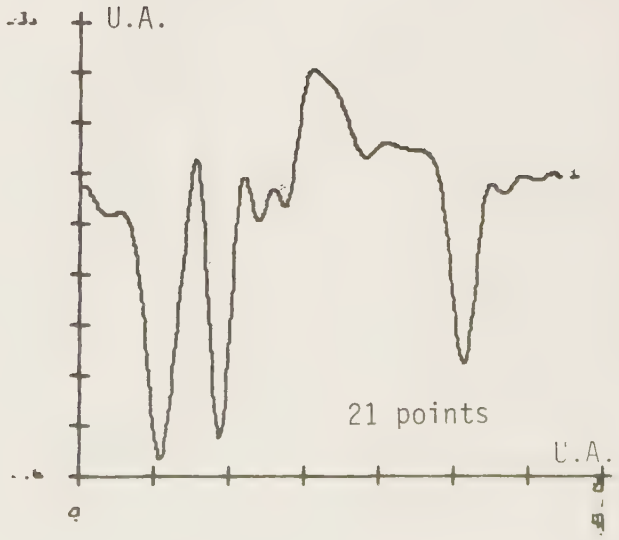
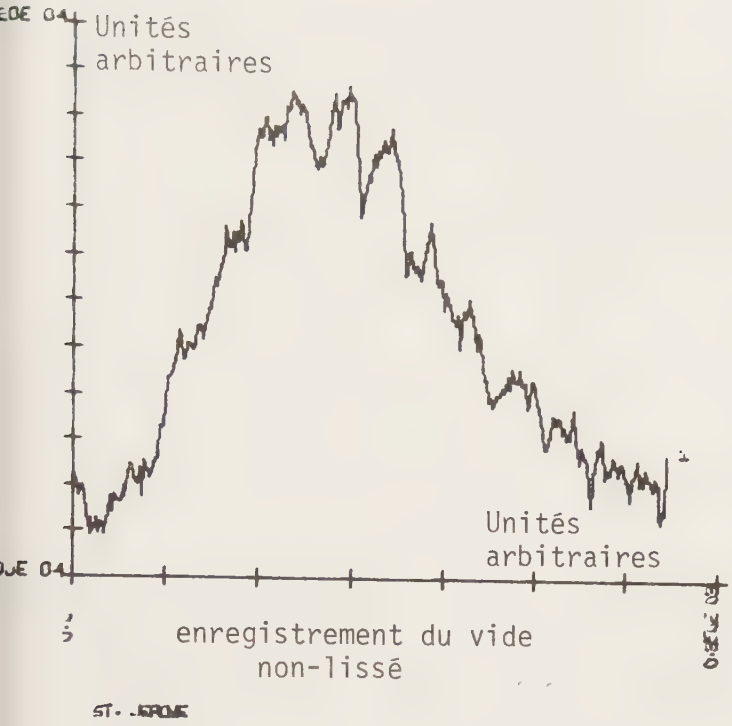
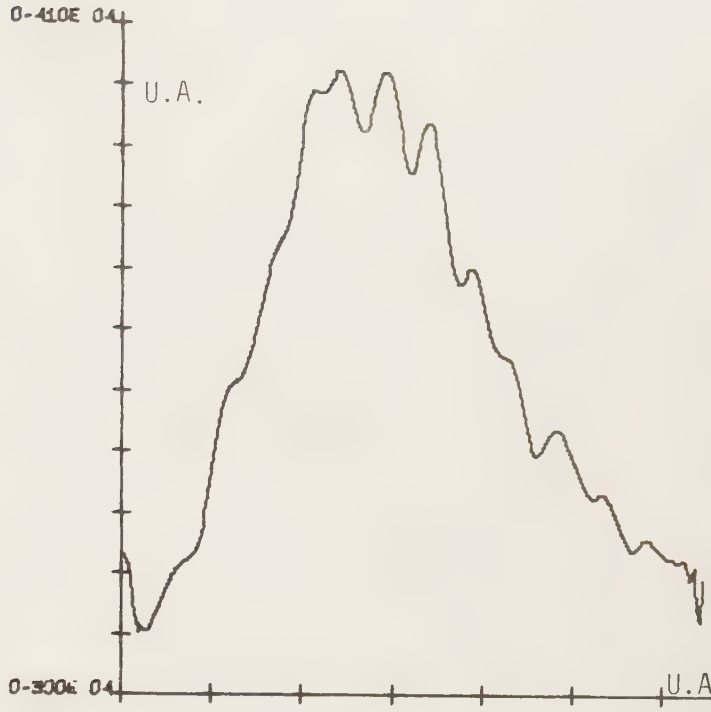


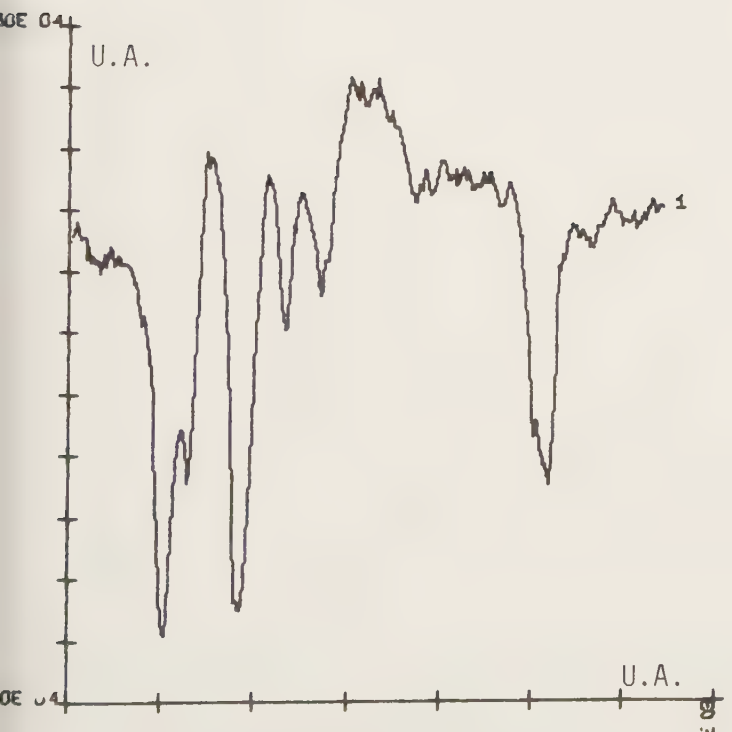
Figure n°35 : effet du lissage par un polynôme de degré 3
fonction du nombre de points de localisation



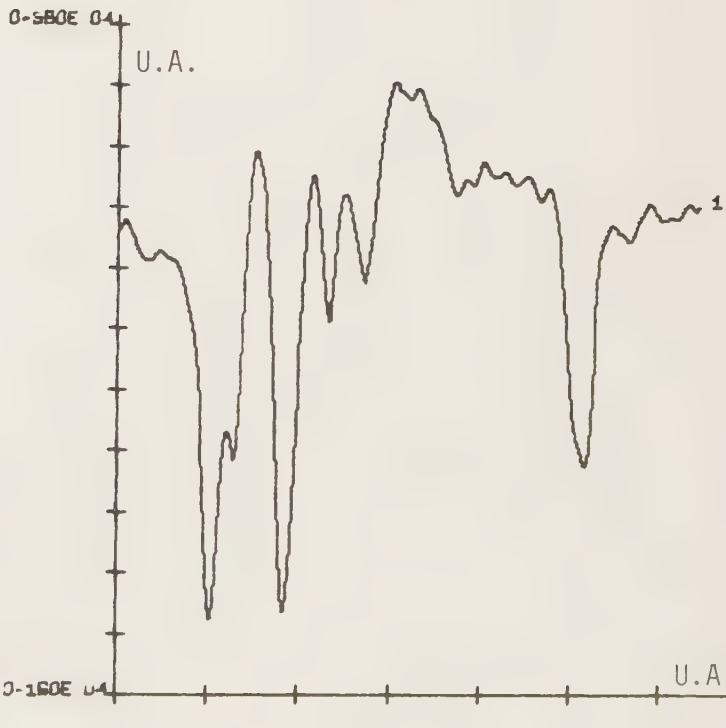
enregistrement du vide
non-lissé



Lissé

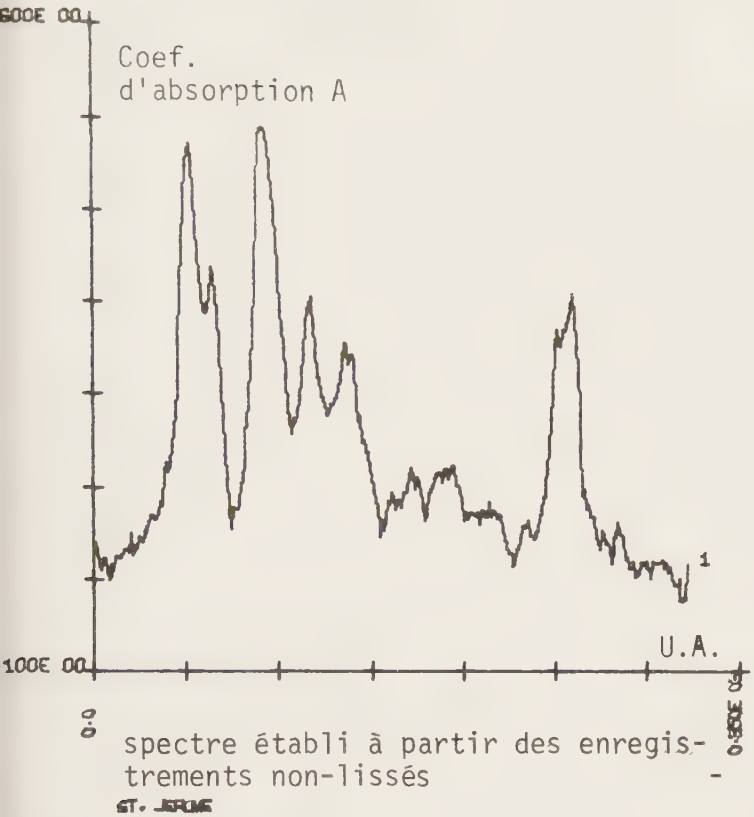


Enregistrement vapeur d'eau
non-lissé

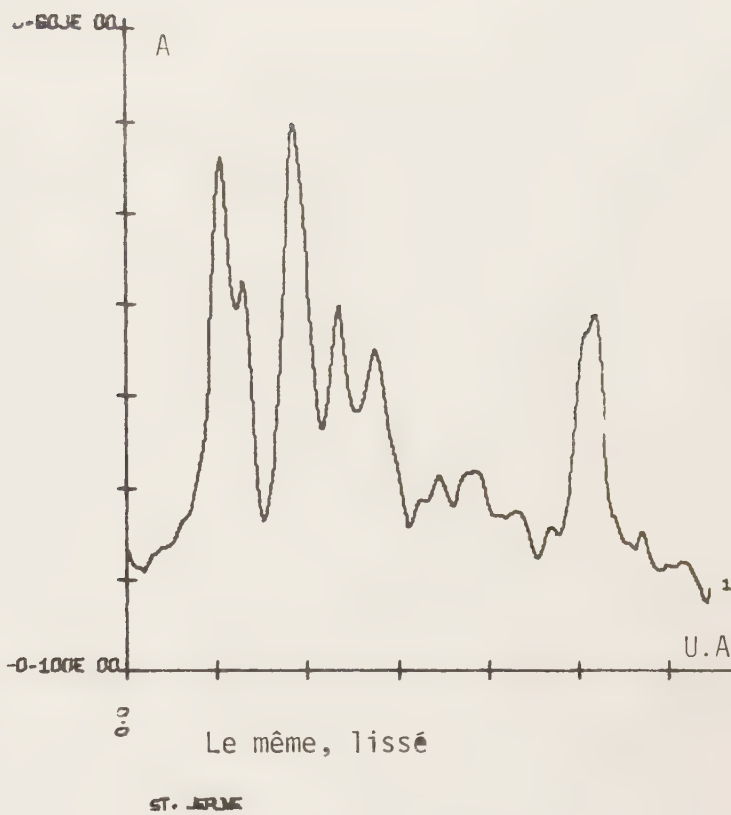


Lissé

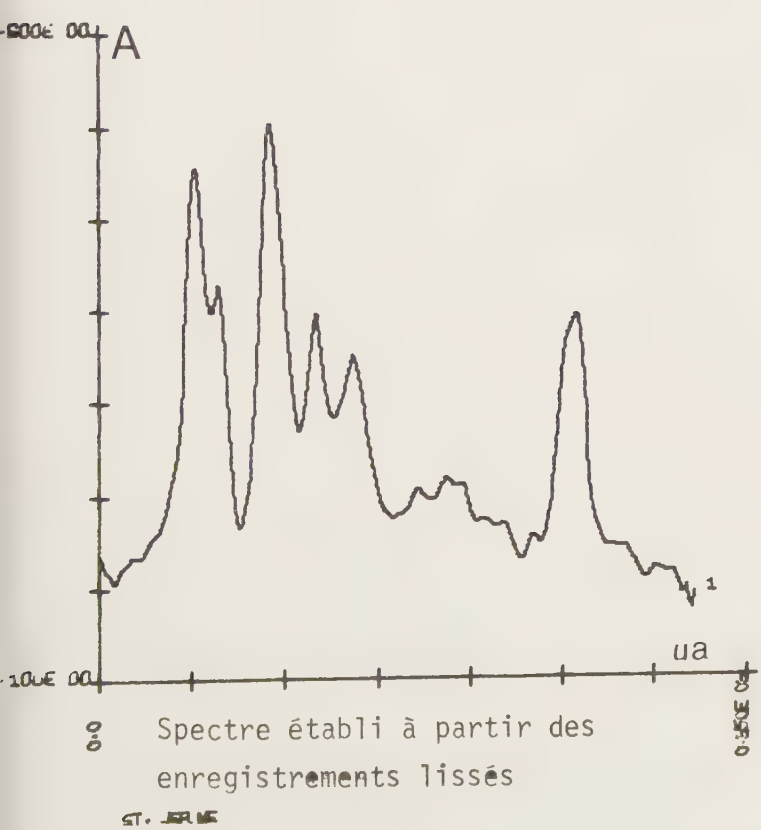
Figure n°36 a



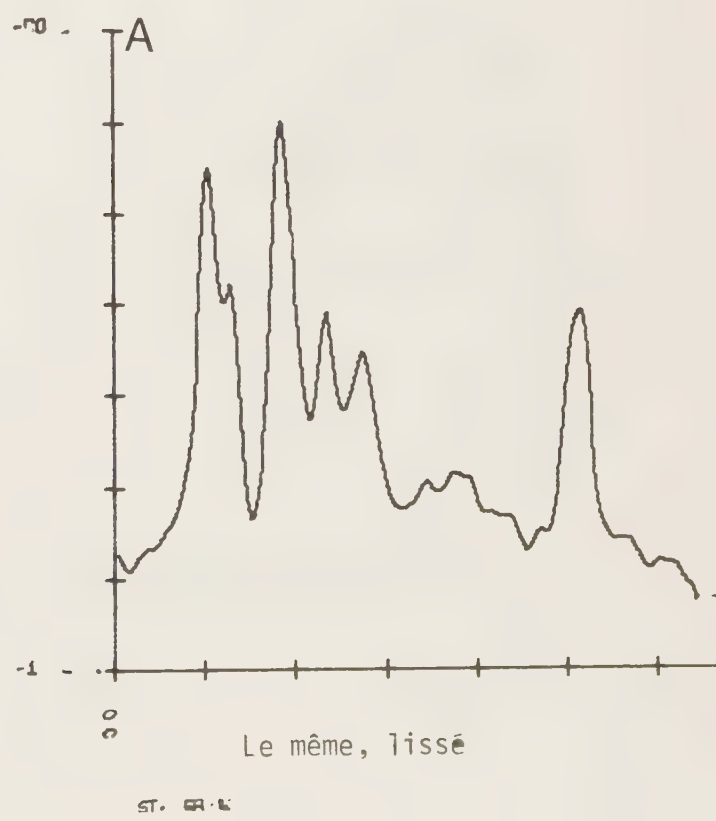
spectre établi à partir des enregis-
trements non-lissés



Le même, lissé



Spectre établi à partir des
enregistrements lissés



Le même, lissé

Figure n°36 b

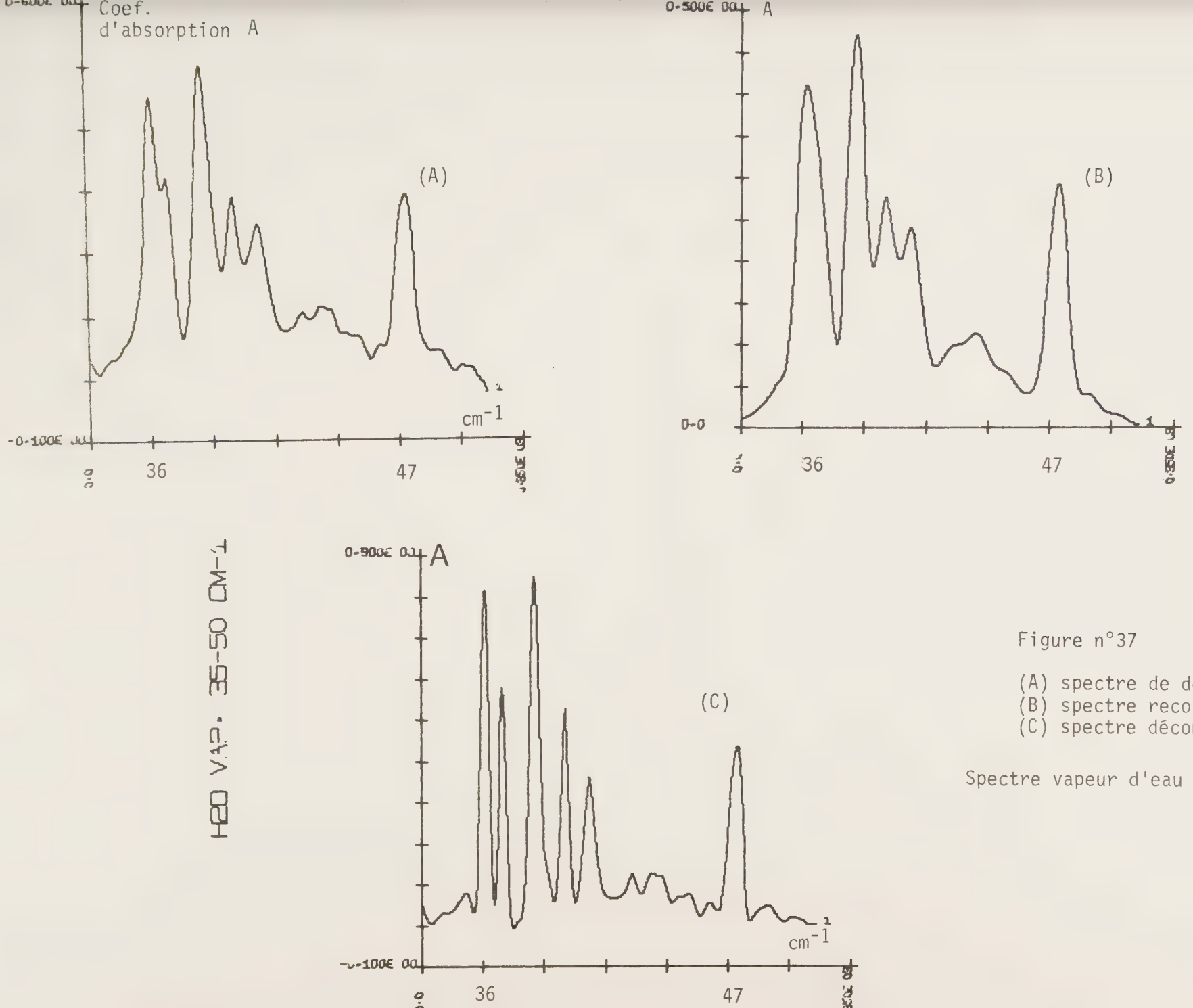


Figure n°37

(A) spectre de départ
(B) spectre reconstitué
(C) spectre déconvolué

Spectre vapeur d'eau 35-50 cm^{-1}

CHAPITRE IV

EXPOSE SUCCINCT DE LA THEORIE D'ANDERSON ET HYPOTHESES COMPLEMENTAIRES

INTRODUCTION

La forme des raies spectrales élargies par effet de pression peut être abordée :

- dans le cas des fortes densités, par la théorie statistique ou "statique" de MARGENAU /57/
- dans le cas des basses pressions, par les diverses versions de la théorie de l'impact ou des chocs /2,58/.

Parmi ces dernières, la théorie semi-classique exposée par ANDERSON /1/ et reprise par TSAO et CURNUTTE /59/, se distingue par sa relative simplicité; c'est elle que nous avons choisie pour comparer nos résultats expérimentaux aux prévisions théoriques.

Cette théorie généralise l'ancienne version de Lorentz qui supposait les chocs subis par la molécule active suffisamment forts pour interrompre tout processus radiatif; le rayonnement émis ou absorbé était donc uniquement constitué par des trains d'ondes monochromatiques, de durée égale au temps séparant deux collisions successives. Par transformation de Fourier de ces trains d'ondes, on obtenait le profil de raie cherché, en l'occurrence celui de Lorentz.

Dans la théorie d'Anderson, le choc peut perturber le processus radiatif, sans nécessairement l'interrompre (modulation de l'onde émise ou absorbée par changement de fréquence ou de phase, sans interruption du processus); une fonction dite "d'interruption" ou "section différentielle de choc" traduit l'efficacité de la collision.

En référence /60/, cette théorie est analysée en détail, aussi, dans ce chapitre, nous nous bornerons à en rappeler les hypothèses principales, les étapes essentielles des calculs et les différentes suggestions qui ont été avancées pour l'améliorer.

IV.1. THEORIE D'ANDERSON

IV.1.1. Rappel de ses principales hypothèses et de leurs conséquences

Le fondement de cette théorie est fourni par l'hypothèse de"l'impact" :

- la durée d'un choc est négligée par rapport au temps séparant deux collisions
- toutesles collisions sont binaires;

par voie de conséquence, la théorie montre que la raie possède alors un profil de Lorentz.

La première de ces approximations signifie que l'on peut négliger les propriétés intrinsèques d'absorption d'une molécule active lorsqu'elle se trouve placée sous l'influence d'une molécule perturbatrice. De plus, lorsque le temps de relaxation des molécules actives est court par rapport au temps séparant deux collisions, il s'ensuit qu'il n'y a pas de corrélation entre les chocs. Cette hypothèse limite l'application de la théorie au domaine des basses pressions et la rend impropre à traduire les absorptions "induites par pression".

La seconde, à condition que la première soit réalisée,entraîne la linéarité des effets (élargissements, déplacements) en fonction de la densité.

En outre, cette théorie :

- ne s'applique qu'aux raies isolées; elle devra donc être écartée chaque fois qu'un risque d'interpénétration (recouvrement), par effet de pression, des divers niveaux d'une molécule, pourrait être encouru; (signalons, toutefois, que certains auteurs /94/n'ont pas respecté cette restriction)
- traite par la mécanique classique les trajectoires des molécules : le paquet d'ondes qui y est attaché est supposé ponctuel

- considère le mouvement relatif des deux molécules qui vont se heurter comme rectiligne, uniforme, de vitesse v
- analyse les coordonnées du mouvement interne à l'aide de la mécanique quantique.

Nous ajouterons que cette théorie présente l'avantage de tenir compte, dans la description de la variation des états énergétiques internes des molécules de tous les cas de collisions possibles :

- "adiabatiques" : l'énergie interne des deux molécules ne varie pas
- "non-adiabatiques" : cette énergie varie.

Toutefois, le choix d'une trajectoire rectiligne à vitesse constante est très discutable puisqu'il ne traduit pas le fait physique réel; à savoir, une variation de l'état énergétique du mouvement relatif correspondant à celle de l'énergie interne des molécules; on verra plus loin qu'une autre solution peut être envisagée.

IV.1.2. Formules fondamentales de cette théorie

a) Formules générales

Le système étudié est consitué de molécules optiquement actives, de perturbateurs et des modes du rayonnement électromagnétique. Pour une dilution suffisante (pas d'interaction entre molécules actives), ses propriétés spectroscopiques se ramènent à celles d'une molécule absorbante (1) perturbée par l'environnement (2) ; dans ces conditions, l'Hamiltonien total s'écrit :

$$H = H_o + H_r + H_{rm} + V$$

avec

$$H_o = H_1 + H_2$$

H_1 est l'Hamiltonien de la molécule (1) hors interaction

H_2 la somme de ceux des molécules (2) du gaz perturbateur

H_r l'Hamiltonien du rayonnement

H_{rm} l'Hamiltonien de l'interaction rayonnement-matière

V l'Hamiltonien de l'interaction entre les deux molécules.

Si l'on admet :

- l'approximation dipolaire /61/ toujours justifiée dans le domaine des ondes submillimétriques
- le rayonnement incident uniquement constitué de champs faibles (pas de rayonnement "laser");

on peut démontrer(/59, 62/, ou par une analyse de Fourier du rayonnement d'un dipôle) que le coefficient d'absorption s'écrit :

$$\alpha(\omega) \equiv \mathrm{Re} \int_o^\infty dt \ \Phi(t) . \exp\left[-i(\omega - \nu_{if})t\right]$$

où

$$\Phi(t) = \langle \mu_z(o) \ \mu_z(t) \rangle$$

est la fonction de corrélation de la composante z du moment de dipôle total de la molécule active. Du fait de l'hypothèse de l'impact, $\Phi(t)$ est de la forme :

$$\exp\left[- Nv \ (\sigma_r + i\sigma_i) \ t\right]$$

ce qui entraîne pour $\alpha(\omega)$ le profil :

$$\frac{\Delta\nu_{1/2}}{(\nu - \nu_{if} - \Delta\nu_s)^2 + \Delta\nu_{1/2}^2}$$

où :

$\Delta\nu_s = \frac{Nv\sigma_i}{2\pi c}$ = déplacement en cm^{-1} de la fréquence du maximum central

$\Delta\nu_{1/2} = \frac{Nv\sigma_r}{2\pi c}$ = demi-largeur à mi-hauteur en cm^{-1}

Dans ces expressions,

N = nombre de molécules perturbatrices par unité de volume

v = vitesse relative moyenne du couple molécule active-perturbateur,

et

$$\sigma = \sigma_r + i\,\sigma_i = \sum_{j_2} \rho_{j_2} \sigma_{j_2}$$

ρ_{j_2} est le taux de peuplement du niveau j_2 des molécules perturbatrices; σ_{j_2}, la section efficace d'une collision entre une molécule active et une molécule perturbatrice dans l'état $|j_2>$, s'exprime par :

$$\sigma_{\gamma_2} = \int_o^\infty 2\pi b\, db\, S(b)$$

b est un "paramètre d'impact" qui identifie la collision; S(b) est la fonction "d'interruption" ou la "section différentielle de choc", elle détermine l'influence du choc sur le processus radiatif :

S(b) = 0 , pas de perturbation

S(b) = 1 , plus de processus radiatif possible car le choc a certainement chassé la molécule d'un des niveaux correspondant à la transition étudiée.

Cette fonction s'écrit :

$$S(b) = 1 - \sum_{j_2'} \sum_{\substack{m_i' m_i \\ m_f' m_f \\ m_2' m_2 \\ M}} \frac{\langle j_f\ 1\ m_f\ M | j_i m_i \rangle \langle j_f\ 1\ m_f'\ M | j_i m_i' \rangle}{(2j_2 + 1)(2j_i + 1)}$$

$$\cdot \langle j_f\ m_f,\ j_2\ m_2\ |T^{-1}(b)|\ j_f\ m_f'\ ,\ j_2'\ m_2' \rangle$$

$$\cdot \langle j_i\ m_i',\ j_2'\ m_2'\ |T^{-1}(b)|\ j_i\ m_i\ ,\ j_2\ m_2 \rangle$$

i et f désignant respectivement les niveaux initial et final de la molécule active ; j, le nombre quantique de rotation; m, le nombre quantique magnétique . T est un opérateur défini par :

$$\exp\left[\left(\frac{1}{i\hbar}\right) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} U_o^{-1}(t)\ V(t)\ U_o(t)\ dt\right] = \exp(-iP)$$

et U_o est l'opérateur d'évolution attaché à H_o. $\langle j\ \ell\ m\ M | j' M \rangle$ représentent les coefficients de Clebsch-Gordon.

En prenant un développement limité au deuxième ordre pour l'exponentielle il vient :

$$T = 1 - iP - \frac{1}{2} P^2$$

où P est un opérateur proportionnel à l'interaction V entre deux molécules tel que $\langle i|P|f\rangle = \hbar^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{ij}t} \langle i|V(t)|f\rangle dt\rangle$. Par substitution dans l'expression de S(b), on obtient les contributions d'ordre croissant par rapport à V.

- <u>ordre zéro</u> : il apparaît que $S_o(b) = 0$: pas de contribution
- <u>ordre un</u> : $S_1(b)$ est imaginaire pur, il n'intéresse que le déplacement

- ordre deux : $S_2(b)$ est réel, il se rapporte donc à la demi-largeur et s'écrit :

$$S_2(b) = S_{2o,i} + S_{2o,f} + S_{2m}$$

avec

$$S_{2o,i} = \left(\frac{1}{2} \sum_{\substack{m_i m_i' \\ m_2 m_2'}} \sum_{j_i'} \frac{|\langle j_i' m_i', j_2' m_2' | P | j_i m_i, j_2 m_2 \rangle|^2}{(2j_i + 1)(2j_2 + 1)} \right)$$

$S_{2o,f}$ s'obtient en remplaçant i par f dans l'expression précédente.

$$S_{2m} = - \sum_{j_2'} \sum_{\substack{m_i m_i' \\ m_b m_b' \\ m_2 m_2' \\ M}} \frac{\langle j_f \; l \; m_f \; M | j_i m_i \rangle \langle j_f \; l \; m_f' \; M | j_i \; m_i' \rangle}{(2j_i + 1)(2j_2 + 1)}$$

$$\cdot \langle j_f \; m_f, \; j_2 m_2 | P | j_f \; m_f', \; j_2' \; m_2' \rangle$$

$$\langle j_i \; m_i', \; j_2' m_2' | P | j_i \; m_i, \; j_2 \; m_2 \rangle$$

b) Application aux molécules linéaires et toupies symétriques

Pour pousser le calcul plus loin et obtenir des expressions directement utilisables, il est nécessaire de définir le potentiel d'interaction moléculaire et de l'exprimer par un développement en harmoniques sphériques des coordonnées internes des molécules (c'est-à-dire, pour nous, des coordonnées angulaires permettant de définir leur orientation relative) :

$$\sum_{\substack{k_1 k_2 \\ \ell_1 \ell_2}} \frac{C_{\ell_1 \ell_2}^{k_1 k_2}}{R^s} \; Y_{\ell_1}^{k_1}(1) \; Y_{\ell_2}^{k_2}(2)$$

Pour des molécules linéaires ou toupies symétriques et pour un type donné d'interaction p (par exemple : dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit, etc...), $S_2^p(b)$ devient /59/ :

$$S_2^p(b) = \frac{C_p}{b^n} \sum_{j_i'}{}' \sum_{j_2} \langle j_i k_i K_i 0 | j_i' K_i \rangle^2 \langle j_2 k_2 K_2 0 | j_2' K_2 \rangle^2 f_p(k) + (i \to f)$$

$$+ \frac{C_p}{b^n} \langle j_i k_i K_i 0 | j_i K_i \rangle^2 \sum_{j_2} \langle j_2 k_2 K_2' 0 | j_2' K_2 \rangle^2 \; f_p(k) + (i \to f)$$

$$+ S_{2m}^p(b)$$

avec :

$$S_{2m}^p(b) = \frac{2C_p \Phi_p}{b^n} (2j_i + 1)^{1/2} (2j_f + 1)^{1/2} \langle j_i k_i K_i 0 | j_i K_i \rangle$$

$$\cdot \langle j_f k_f K_f 0 | j_f K_f \rangle W(j_i j_f j_i j_f ; 1 k_i)$$

$$\cdot \sum_{j_2'} \langle j_2 k_2 K_2 0 | j_2' K_2 \rangle^2 \; f_p(k)$$

Dans ces expressions, $\langle j \ell m M | j' m \rangle$ représentent toujours les coefficients de Clebsch-Gordon; W, ceux de RACAH /63,64/,

et:

$$k = \frac{2\pi b}{v} \left(B_1 \left[j_i'(j_i' + 1) - j_i(j_i + 1) \right] + \left[B_2 \; j_2'(j_2' + 1) - j_2(j_2 + 1) \right] \right)$$

où B_1 et B_2 sont respectivement les constantes de rotation des molécules (1) et (2). Les coefficients de Clebsch-Gordon délimitent le domaine des valeurs entières prises par les j'.

De nombreux auteurs /65a et b/ se sont contentés d'écrire :

$$S_2(b) = \sum_p S_2^p(b)$$

En fait, cette relation n'est pas toujours justifiée; en particulier, si deux types d'interactions s'expriment par des harmoniques sphériques du même ordre, il apparaît des termes "croisés" dont il faut tenir compte /66/.

Différentes hypothèses /1/ ont été émises pour effectuer le raccordement entre la valeur 1 prise par $S_2(b)$ pour les b petits et ses valeurs pour les b grands.

Celle qui semble prévaloir actuellement est connue sous le nom de "deuxième approximation d'Anderson" ou, plus simplement, sous celui de "cutt off d'Anderson". Elle stipule que :

pour $b < b_o$, on pose : $S_2(b) = 1$

b_o étant la valeur de b pour laquelle $S_2(b) = 1$.

Dans ces conditions, σ_r devient :

$$\sigma_r = \pi b_o^2 + \int_{b_o}^{\infty} 2\pi b \, S_2(b) \, db$$

Toutes ces formules générales constituent l'essentiel de la théorie d'Anderson. Nous les avons appliquées aux cas correspondant à nos travaux expérimentaux pour comparer ceux-ci aux prévisions théoriques.

IV.2. HYPOTHESES COMPLEMENTAIRES

Il est évident que certains postulats de la théorie d'Anderson sont en contradiction avec la réalité physique. Aussi des hypothèses complémentaires ont elles

été avancées pour lever ces contradictions.

Nous allons brièvement exposer celle :

- de Van KRANENDONK /67/, sur le "cut off"
- de KRISHNAJI /68/, sur la nécessité de faire intervenir un potentiel répulsif
- d'HERMAN et TIPPING /69/, sur les trajectoires suivies par les deux molécules qui s'entrechoquent.

IV.2.1. L'hypothèse de Fiutak et Van Kranendonk

Ces deux auteurs relèvent que la théorie d'Anderson ne tient pas compte de l'encombrement stérique des deux molécules; dans son modèle, en effet, rien n'empêche les deux molécules de "s'interpénétrer" puisque leurs trajectoires sont parallèles, rectilignes, et distantes l'une de l'autre de b, paramètre d'impact, dont les valeurs peuvent être inférieures à la somme de leurs rayons moléculaires.

Ils proposent d'admettre que tous les chocs, de paramètre d'impact inférieur au diamètre de collision cinétique d, apportent la même perturbation au processus radiatif que celui pour lequel b = d.

Ce diamètre de collision cinétique, qui schématise les dimensions physiques des deux molécules, s'écrit :

$$d = \frac{\sigma_{LJ}}{\left\{\frac{1}{2}\left[1 + \sqrt{1 + \frac{4KT}{\pi\varepsilon_{LJ}}}\right]\right\}^{1/6}}$$

où σ_{LJ} et ε_{LJ} sont les constantes du potentiel de Lennard-Jones.

En d'autres termes, ils suggèrent que :

pour $b < d$, on pose : $S_2(b) = S_2(d)$

de sorte que, lorsque le b_o du cut off d'Anderson est inférieur à d,

$$\sigma_r = \pi d^2 \, S_2(d) + \int_d^\infty 2\pi b \, S_2(b) \, db$$

IV.2.2. Introduction d'un potentiel d'échange

L'introduction de ce potentiel ne constitue évidemment pas, à proprement parler, une hypothèse complémentaire. Mais, comme la théorie générale du paragraphe précédent suppose les chocs instantanés, les potentiels d'interaction qui régissent les collisions doivent être obligatoirement du type "longue distance"; le fait d'admettre que l'on puisse traiter par le même formalisme des collisions suffisamment "rapprochées" pour faire intervenir un potentiel répulsif à "court rayon d'action", constitue donc bien, en soi, une nouvelle hypothèse.

Elle a été suggérée, en premier, par KRISNAJI et coll. /68/, qui ont estimé utile de faire figurer dans l'expression de l'énergie potentielle d'interaction un terme qui tienne compte des forces répulsives apparaissant, principalement, lorsque b est inférieur à d.

Pour y parvenir, ils ont extrapolé aux molécules hétéropolaires l'expression empirique connue sous le nom de "potentiel d'échange", retenue par ARTMAN et GORDON /70/ pour les molécules d'oxygène.

Ce potentiel s'écrit :

$$U_{ech}(t) = A_{ech} \exp\left(-\frac{R}{a}\right) \cdot \left(1 + 3\gamma_1 (\vec{e}_1 \cdot \vec{R}_o)^2\right)$$

où a est le rayon d'action des forces d'échange: en première approximation on peut le prendre égal à $b_{min}/10$. (b_{min} est la valeur de la distance intermoléculaire R pour

laquelle le potentiel de Lennard-Jones est minimum : $b_{min} = \sigma_{LJ}(2)^{1/6}$ et γ_1 l'anisotropie de la molécule active.

IV.2.3. L'Hypothèse de la trajectoire "incurvée"

La trajectoire rectiligne, parcourue à vitesse constante par le perturbateur, étant peu probable, HERMAN et TIPPING /69/ ont proposé un autre modèle mathématique qui se veut plus proche de la réalité physique.

Dans leur modèle le trajet suivi par le perturbateur subit, à l'approche de la molécule active, une déflexion imputable à un potentiel d'interaction du type Lennard-Jones.

Examinons ce modèle en détail.

Dans l'hypothèse d'Anderson, un choc quelconque est identifié par le couple de paramètres (b,v). Dans la présente hypothèse, ce même choc est caractérisé par une trajectoire pour laquelle b et v sont respectivement la distance d'impact et la vitesse relative lorsque les molécules sont très éloignées l'une de l'autre. On peut définir cette trajectoire incurvée par le couple (r_c, v_c), qui représente la distance des deux molécules. Les lois de la mécanique permettent de calculer facilement ces nouveaux paramètres.

De plus, ces auteurs admettent que seule une petite portion du parcours total suivi par le perturbateur concerne le choc. Sur cette portion, la distance séparant les deux molécules s'écrit :

$$R = (r_c^2 + v_c^2 \cdot t^2)^{1/2}$$

Ainsi à la place du trajet réel défini par les paramètres initiaux (b,v), on retiendra simplement une trajectoire "fictive", rectiligne, déterminée par (r_c,v_c).

Pour effectuer cette opération, dans le formalisme d'Anderson, il suffit de remplacer dans les expressions

de $S_2(b)$ le terme :

$$k = \frac{b\omega_{mn}}{v}$$

par :

$$k = \frac{r_c\ \omega_{mn}}{v_c} = \frac{r_c^2}{v_c} \cdot \frac{\omega_{mn}}{b(r_c)}$$

avec :

$$b(r_c) = r_c \sqrt{1 - \frac{8\varepsilon_{LJ}}{mv^2}\left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_c}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r_c}\right)^{6}\right]}$$

m étant la masse réduite.

Lorsque $b_o > d$, c'est le "cut off" d'Anderson qui est adopté. Quand $b_o < d$, comme on peut difficilement admettre que la trajectoire soit rectiligne autour de r_c, on doit opter pour le "cut off" de Van Kranendonk.

Il ressort de ce qui précède que cette théorie, bien qu'elle rende mieux compte des effets de la trajectoire réelle, reste encore imparfaite puisqu'en définitive elle se contente d'opérer une substitution entre deux trajectoires rectilignes.

§§§

CHAPITRE V

ETUDE DES ELARGISSEMENTS DES RAIES DE ROTATION EN INFRAROUGE LOINTAIN

INTRODUCTION

Lors de nos premières observations /71/ spectroscopiques sur les raies de rotation pure d'une molécule linéaire (HBr) perturbée par divers gaz étrangers comprimés, un certain nombre de questions se sont trouvées posées :

- les élargissements se rapportant aux différentes raies d'absorption paraissaient augmenter en fonction de j_i (nombre quantique de rotation du niveau initial de la raie observée); le sens de cette variation se trouvait être en contradiction avec les études réalisées sur les perturbations de spectre de vibration-rotation de molécules analogues /72/;

- la disparition quasi-complète de la raie (0-1) semblait indiquer des transferts de populations vers les niveaux d'énergie plus élevée;

- l'apparition d'une absorption additive pouvait être attribuée à un spectre induit non-résonant.

Ces études avaient été réalisées dans des conditions sujettes à caution. En effet, pour ces observations nous nous étions servis d'un spectromètre pour l'infrarouge lointain (l'un des premiers à être commercialisé) dont la résolution, à cause de la présence d'une cuve à pression sur le trajet du faisceau de radiation, était insuffisante pour étudier l'élargissement des raies spectrales des molécules gazeuses. Comme à l'époque nous n'avions effectué aucune correction pour compenser les effets de la fonction d'appareil, il était normal de supposer que la plupart des phénomènes précités n'étaient dus qu'à des "aberrations d'appareillage.

De plus, la distance séparant les divers niveaux de HBr étant relativement petite (17 cm^{-1}), des effets de recouvrement entre les ailes de raies adjacentes pouvaient encore

venir fausser les résultats.

En conséquence, nous avons décidé de reprendre ces études de perturbation avec l'appareillage et les techniques de correction précédemment décrits, et, pour être placés dans les meilleures conditions d'observation possibles, nous avons choisi comme molécule active HF pour laquelle on pouvait espérer des effets plus marqués. Notre attention s'est plus particulièrement portée sur la détermination quantitative des élargissements par effet de pression dus à des gaz étrangers, des raies de rotation de cette molécule.

Cette étude a été complétée par l'observation du comportement, toujours en présence de gaz étrangers, de la demi-largeur à mi-hauteur de la raie (0-1) de la molécule NH_3 (toupie symétrique).

Dans ce chapitre, nous présenterons :

1.- Les conclusions d'une étude à haute pression qui porte sur la raie (0-1) de HF; elle nous a permis de fixer les conditions de travail adoptées par la suite;

2.- nos résultats expérimentaux relatifs aux cinq premières raies de rotation de HF perturbé par dix gaz différents;

3.- la comparaison de ces résultats avec les prévisions de la théorie d'Anderson. Dans le cas des perturbations par les gaz rares, nous exposerons :

- une étude détaillée des contributions à $S_2(b_o)$ des divers termes du potentiel intermoléculaire de Buckingham /73/;

- la mise en évidence, sur les demi-largeurs calculées des conséquences qui découlent des hypothèses complémentaires rajoutées à la théorie d'Anderson précédemment rappelée;

4.- enfin, nos résultats sur NH_3 feront l'objet d'une étude comparative avec ceux fournis par les diverses versions simplifiées de la théorie d'Anderson.

§§§

V.1. ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DU SPECTRE DE ROTATION PURE DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE ANHYDRE

V.1.1. Etude expérimentale

L'acide fluorhydrique nous a été fourni par la Société Matheson; les gaz perturbateurs, par l'Air Liquide. La pureté de ces gaz est garantie à 99,9 %.

a) Pourquoi avoir choisi HF ?

Le spectre de rotation pure d'une molécule diatomique hétéropolaire est constitué de raies dont les fréquences ν se calculent aisément /74/ en assimilant la molécule à un rotateur rigide :

$$\nu \simeq 2B(j_i + 1)$$

où

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$

est la constante de rotation de la molécule;
I, son moment d'inertie par rapport à l'axe de rotation.
Les raies sont donc pratiquement équidistantes en fréquences.

Parmi ces molécules diatomiques, HF est celle qui possède le moment d'inertie le plus faible, c'est-à-dire, le plus grand intervalle de fréquences entre les raies:41 cm^{-1}.

On peut donc espérer, avec cette molécule, éviter les effets de recouvrement entre raies voisines, même pour des pressions relativement élevées de gaz perturbateur.

Par ailleurs, si le spectre de vibration-rotation de HF a fait l'objet de nombreuses études de déplacements ou d'élargissements /75 à 82/, peu de résultats existent sur son spectre de rotation pure. Ainsi nous ne connaissons que les

mesures rapportées par MASSON et NIELSEN /83/ sur l'auto-élargissement des raies de ce spectre et celle de MARTEAU /84/ sur l'élargissement de sa première raie de rotation par l'argon; il était donc intéressant de combler cette lacune.

Enfin, HF présente l'avantage d'avoir un moment dipolaire intense (ce qui se traduit par des raies très marquées), une polarisation et un moment quadripolaire faible. Des mesures sur les élargissements de ses raies doivent donc permettre de déterminer des constantes mal connues des molécules perturbatrices puisque, en principe, les interactions secondaires pourront, sans grande erreur, être négligées devant les interactions prédominantes.

Ce sont toutes ces raisons qui nous ont décidés à entreprendre l'étude du spectre de HF malgré le caractère hautement corrosif de ce gaz.

b) Etudes préliminaires

Pour nous rendre compte de l'ordre de grandeur des élargissements que nous allions avoir à mesurer et pour délimiter le domaine de pression des gaz perturbateurs,nous avons procédé, sans chercher à pousser le spectromètre aux limites de ses possibilités, à une série de manipulations sur la raie (0-1) de HF avec He, A, H_2 et N_2 comme perturbateurs.

La cuve à gaz avait une longueur de 20 cm; elle était équipée de fenêtres en quartz cristallin.

Nous signalons qu'il n'y a pas d'inconvénient majeur à se servir de quartz en présence de HF; certes, ce dernier attaque chimiquement le quartz, mais, quand il est anhydre comme c'est le cas dans nos expériences, son action, au bout de plusieurs semaines, se traduit seulement par un léger dépoli de la surface des fenêtres sans influence sur la tenue mécanique et optique de ce cristal dans l'infrarouge lointain.

La pression partielle de HF est demeurée constante, quelle que soit celle du gaz perturbateur.

Les résultats bruts, c'est-à-dire sans aucune correction de notre part, sont consignés sur les figures n°38 à 41.

Comme on le voit les effets sont qualitativement semblables pour les trois derniers gaz: la raie s'élargit et, pour les pressions les plus fortes, tend à disparaître ou plutôt à se confondre avec l'enveloppe de l'ensemble des raies de rotation.

Pour l'hélium, l'effet d'élargissement est nettement plus petit; il paraît donc impossible de le mesurer pour de faibles pressions de ce gaz, aussi, en suspendrons-nous provisoirement l'étude.

De cette première série d'expériences il ressort qu'il est inutile d'utiliser de trop fortes pressions pour les gaz perturbateurs (A, H_2, N_2) car la raie est alors trop déformée et il devient impossible d'en mesurer la demi-largeur à mi-hauteur; aussi avons-nous limité la pression du perturbateur à 40 bars pour toutes nos expériences ultérieures. Cette pression limite, relativement basse, permet d'utiliser des fenêtres de cuve en polyéthylène, ce qui autorise l'étude de toutes les raies de HF situées dans le domaine spectral de notre appareil.

Signalons l'intérêt qui s'attache à travailler avec une pression constante de HF plutôt qu'avec une concentration constante. Dans le premier cas, nous savons (paragraphe III.3.2.) que le maximum de la raie enregistrée décroît lorsque la pression du gaz perturbateur est augmentée; ceci est confirmé par les figures n°32a à e.

Si cette décroissance n'apparaissait pas sur les enregistrements d'une même raie perturbée par des pressions différentes de gaz perturbateur, il faudrait en déduire que la raie est trop intense, et qu'au voisinage de sa fréquence de résonance elle absorbe toute l'énergie émergeant

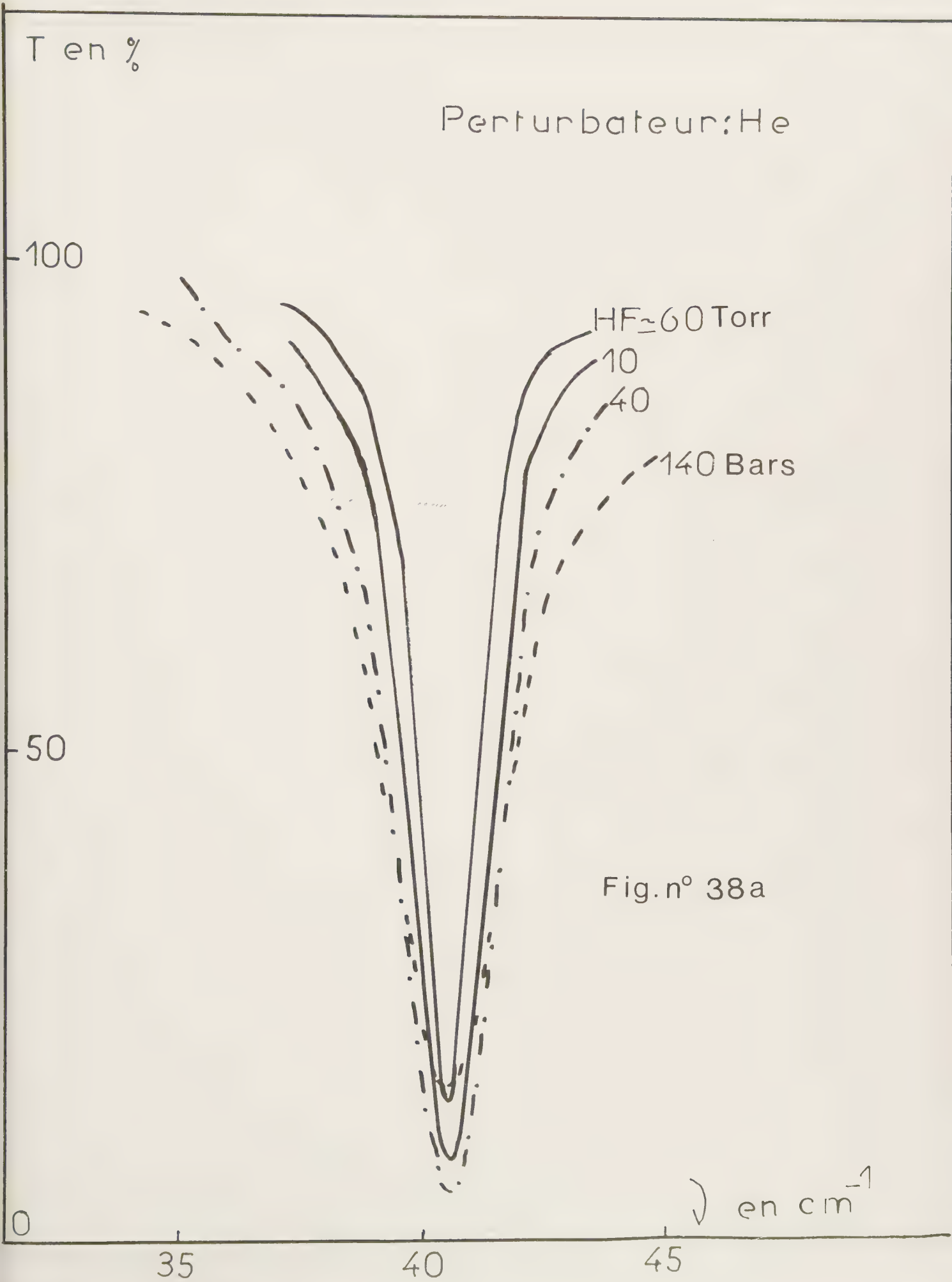

T en %
Perturbateur: He
100
50
0
HF≃60 Torr
10
40
140 Bars
35
40
45
ν en cm⁻¹

Fig. n° 38a

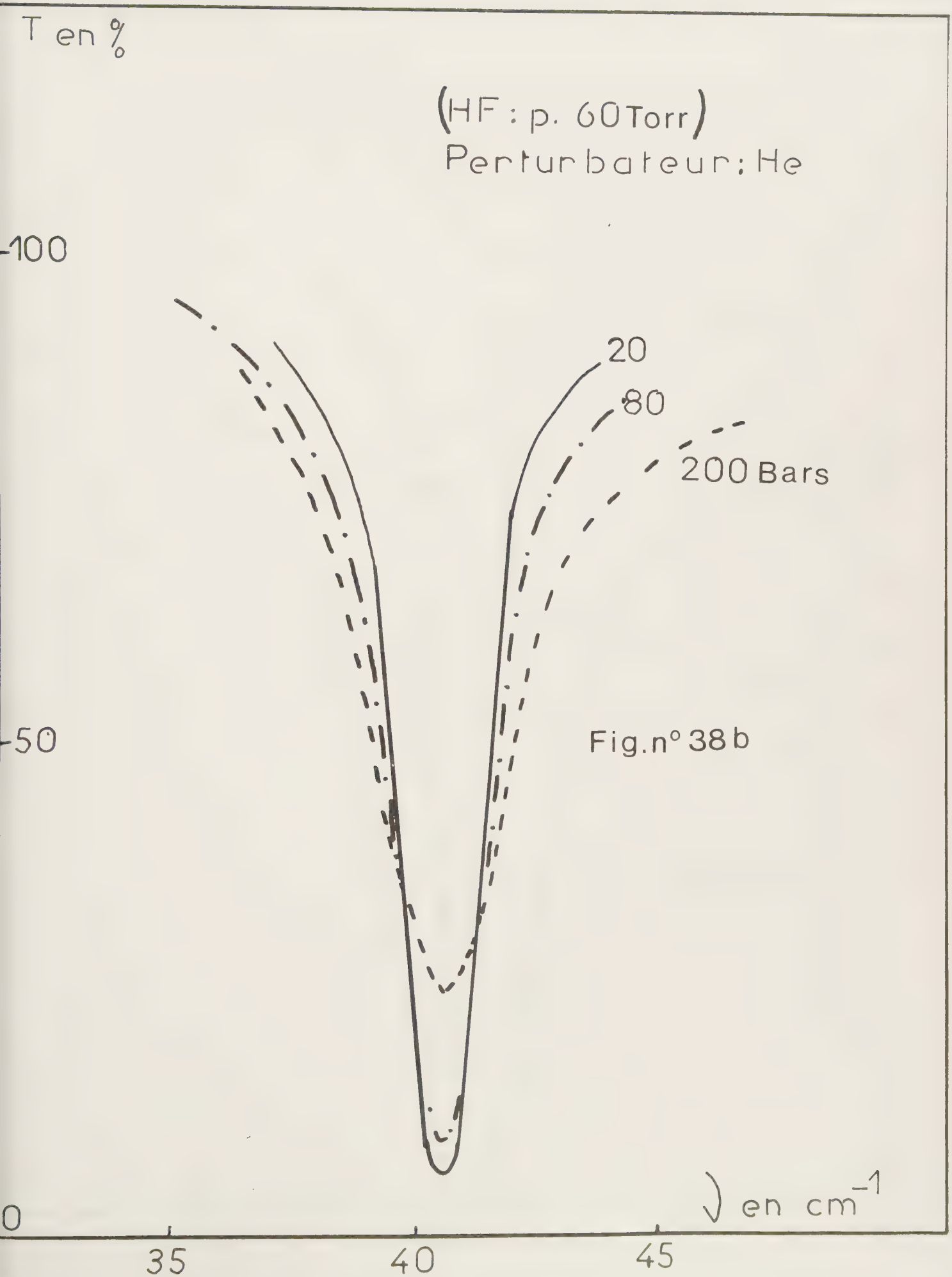

T en %
(HF : p. 60 Torr)
Perturbateur : He
100
20
80
200 Bars
50
0
35
40
45
ν en cm⁻¹

Fig.n° 38 b

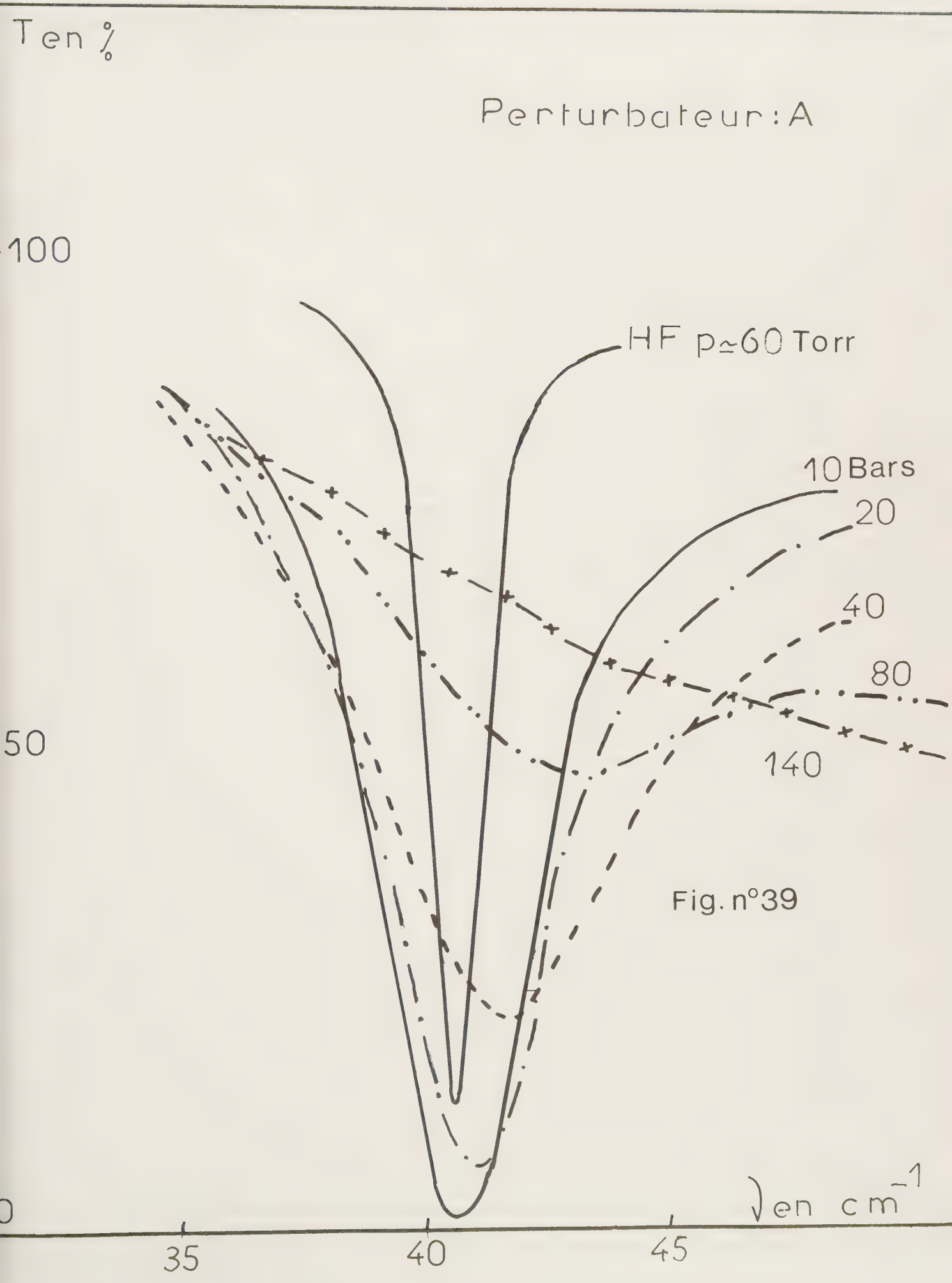

T en %
Perturbateur : A
100
50
0
HF p≃60 Torr
10 Bars
20
40
80
140
35
40
45
ν en cm⁻¹

Fig. n°39

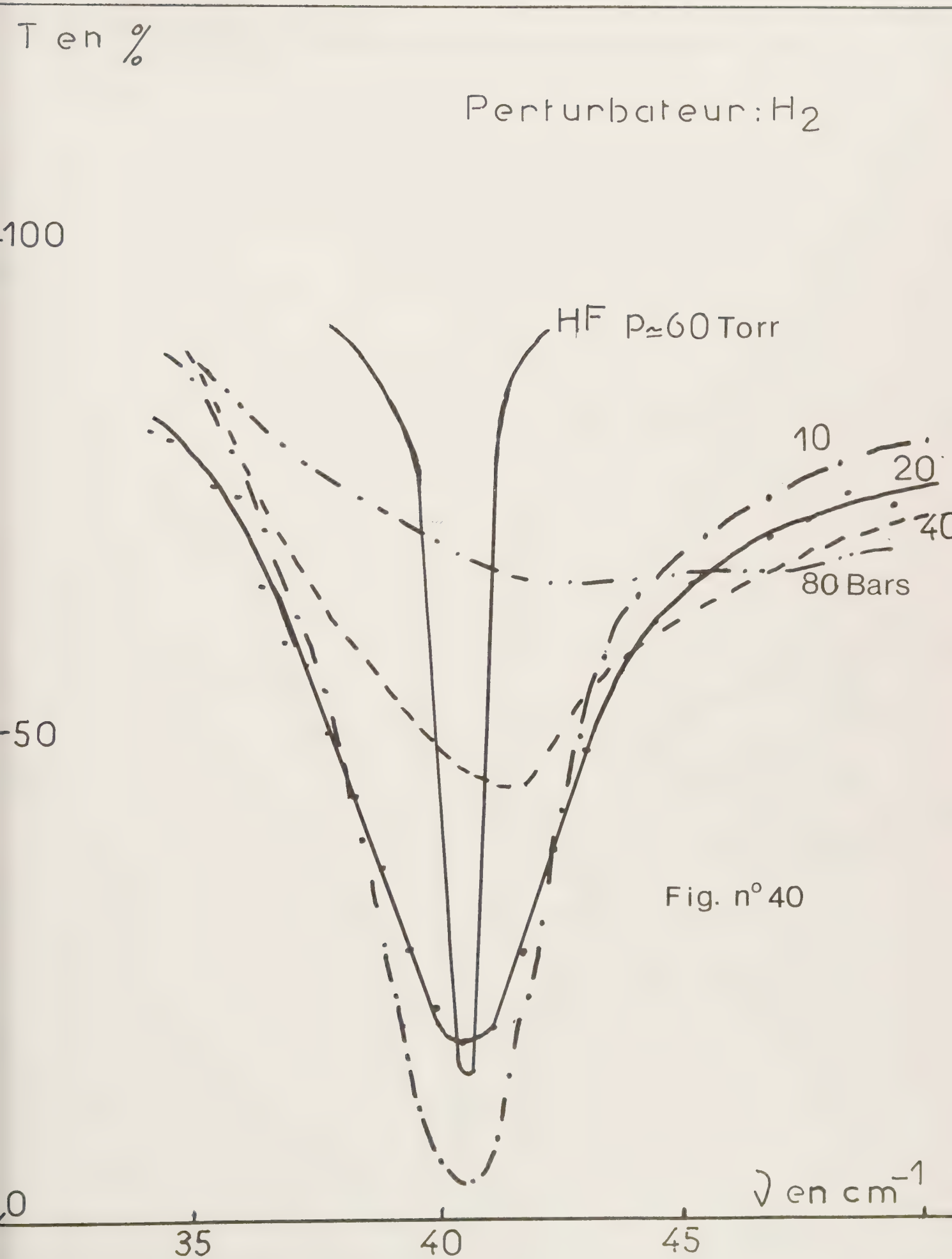

T en %
Perturbateur : H_2
100
HF p≃60 Torr
10
20
40
80 Bars
50
0
35
40
45
ν en cm^{-1}

Fig. n° 40

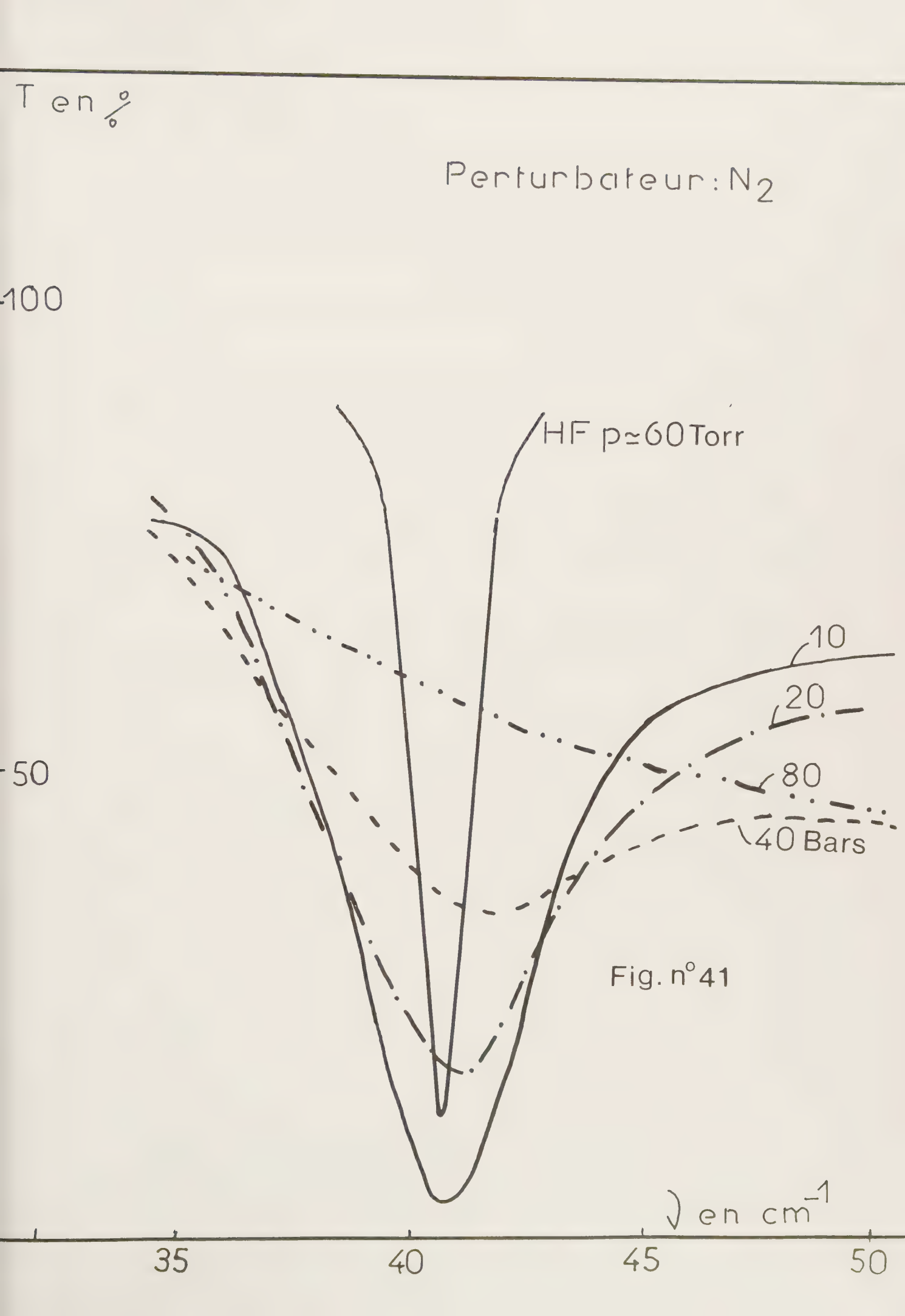

T en %
Perturbateur : N_2
100
50
HF p≃60 Torr
10
20
80
40 Bars
ν en cm^{-1}
35
40
45
50

Fig. n° 41

du monochromateur.

En agissant sur la pression partielle de HF on peut donc, sans avoir à dépouiller les spectres, éviter une saturation qui, si elle n'était décelée à temps, rendrait inutile la poursuite de l'expérience.

c) *Mesure des élargissements des raies de HF /85/*

Nous avons vu au chapitre précédent qu'une analyse théorique de la forme des raies de rotation des molécules diatomiques ou toupies symétriques perturbées par un gaz rare comprimé aboutit à un profil de Lorentz.

Par ailleurs, si l'on superpose une Lorentzienne à une Gaussienne de mêmes largeur et hauteur, ces deux fonctions ne cessent pratiquement de se superposer que dans leurs ailes.

Ce sont donc les demi-largeurs à mi-hauteur du profil de Lorentz, ramenées à la pression de 1 atm. de gaz perturbateur, que nous avons mesurées.

Remarquons qu'il n'est pas nécessaire de tracer la courbe du coefficient d'absorption pour fixer la position de la demi-hauteur de la raie telle que la définit Lorentz; celle-ci se repère, en effet, très simplement sur la courbe de transmission ou d'absorption: si I_o et I désignent respectivement les intensités incidentes et transmises du faisceau de radiations, la demi-largeur sera mesurée entre les fréquences pour lesquelles :

$$\left[\text{Log}\ \frac{I_o}{I}\right]_{1/2} = \frac{1}{2}\left[\text{Log}\ \frac{I_o}{I}\right]_{max}$$

d'où :

$$\left[\frac{I}{I_o}\right]_{1/2} = \left[\frac{I}{I_o}\right]_{max}^{1/2}$$

et comme l'absorption A est définie par :

$$A = 1 - \frac{I}{I_o}$$

on a :

$$(A)_{1/2} = 1 - (1 - A_{max})^{1/2}$$

1.- Fonctions d'appareil expérimentales du monochromateur

Pour corriger les spectres enregistrés des effets d'appareillage, il est nécessaire, comme nous l'avons vu au chapitre trois, de connaître la fonction d'appareil de l'instrument utilisé. Une bonne approximation de celle-ci est fournie par l'enregistrement d'une raie d'absorption très étroite par rapport à l'intervalle spectral résolu. Puisque l'autoélargissement des raies de HF est au plus égale à 0,6 cm^{-1}. Atm^{-1} /83/, à la pression de quelques torr les raies de ce gaz ont donc, pour notre spectromètre, une largeur négligeable. Par conséquent, ce sont leurs enregistrements, après normalisation (surface ramenée à l'unité), qui nous ont servis de fonction d'appareil pour l'application de la méthode de "pseudo-déconvolution" précédemment décrite.

2.- Conditions expérimentales adoptées

Pour éviter la saturation du spectromètre, la longueur de la cuve a été réduite à 10 cm;

- les fenêtres utilisées sont en polyéthylène haute densité;
- la pression de HF est comprise entre 8 et 20 torr selon la raie observée;
- la pression du perturbateur est échelonnée entre 1 et 40 bars, sauf pour la raie (0-1), où les élargissements sont tels qu'il a fallu nous limiter à 20 bars, et pour

SF_6, dont la tension de vapeur saturante est de 20 bars environ à la température ambiante.

Comme toutes ces manipulations ont été réalisées avant la mise en place du dispositif de fentes asservies,nous avons symétrisé tous nos enregistrements pour compenser les déformations introduites par une résolution non constante sur tout l'intervalle spectral étudié et limité la rotation du réseau à trois degrés de part et d'autre de la position de la fréquence centrale de la raie, afin d'éviter un trop grand écart entre la résolution du début et de la fin de l'enregistrement.

3.- Résultats expérimentaux obtenus

Sur le tableau n°1 sont portés les élargissements des cinq premières raies de HF perturbé par :

Ne, A, Kr, H_2, D_2, N_2, CH_4, SF_6, $C0_2$

Nous ne donnons pas l'élargissement de la raie /3-4/ de HF par SF_6 car, au voisinage de celle-ci SF_6 présente /86/ une absorption qui perturbe les enregistrements. La figure N°42 rend compte de cette absorption (cuve de 80 cm et pression de 1,2 bar de SF_6).

On peut, d'ores et déjà, dégager un certain nombre de constatations :

- un écart important sépare les élargissements par le krypton de la raie (0-1) et (1-2); cet écart est à rapprocher de celui observé par GEBBIE et STONE /87/ pour ce même perturbateur, mais avec HCl comme molécule active;

- le palier présenté par les deux premières raies perturbées par N_2;

j_i	Ne	A	Kr	H_2	D_2	N_2	CO_2	CH_4	SF_6
0	1,5	5,0	7,5	6,5	8,0	8,0	13,5	8,0	7,0
1	1,5	3,7	3,2	5,5	5,2	8,0	10,5	8,5	7,0
2	1,0	2,5	2,5	3,5	4,7	7,0	7,5	8,2	5,0
3	0,75	1,5	2,4	2,3	4,5	5,5	7,5	6,5	(*)
4	0,75	1,0	2,0	2,0	3,7	5,0	7,0	7,5	8,5

TABLEAU n°1

Elargissements expérimentaux des raies de HF en $10^{-2} cm^{-1}.atm^{-1}$

(la marge d'erreur peut être estimée à 10 % environ)

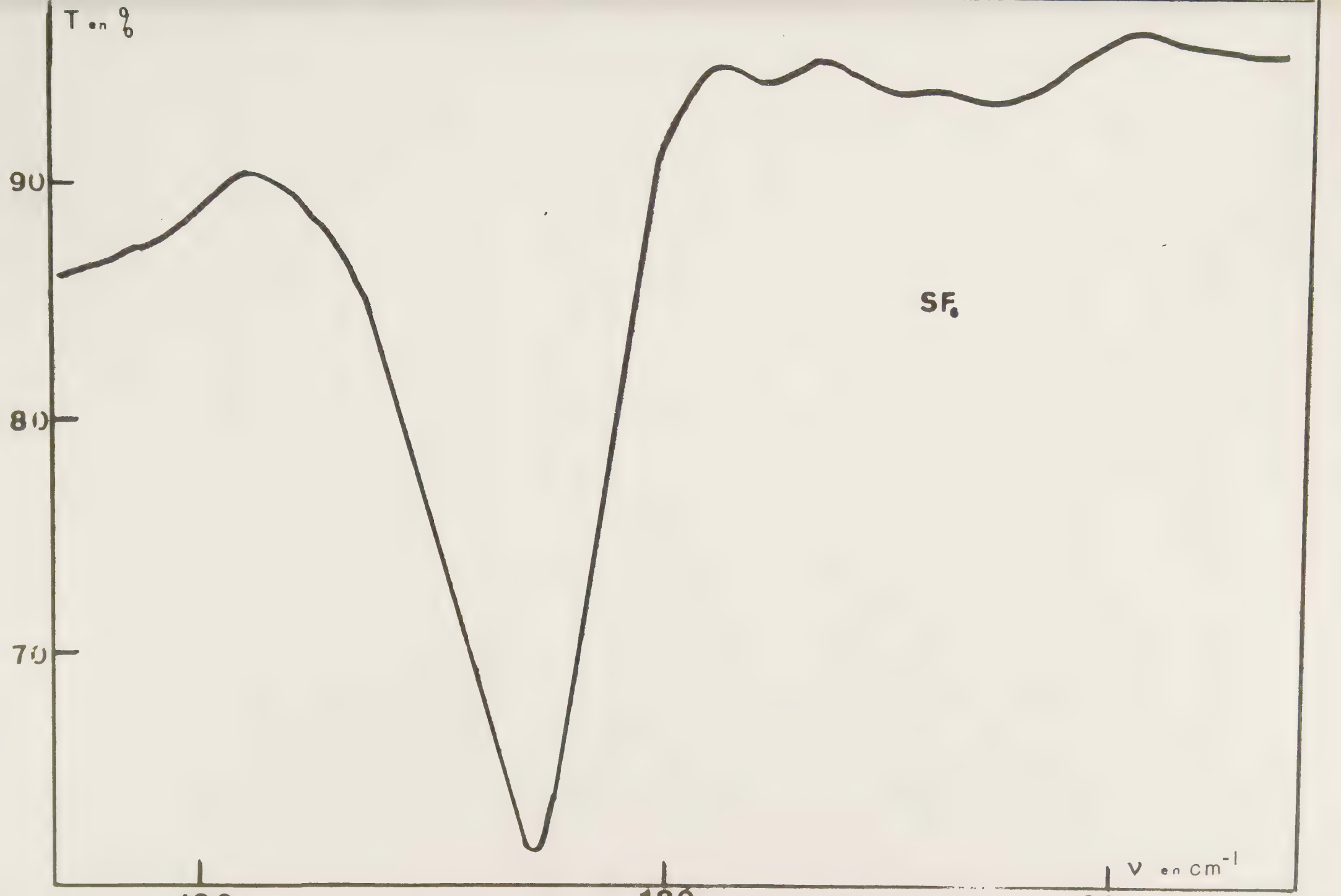


FIG. N° 42

- la remontée qui semble se dessiner avec les résultats de CH_4 et SF_6 sur la raie /4-5/.

Remarque 1

Toute cette étude a été menée avant que nous ne disposions de la chaîne d'acquisition automatique de données. Pour dépouiller les spectres, il nous a donc fallu tracer à la main les courbes provenant des enregistrements, relever ensuite, sur ces courbes, les points résultant d'un "échantilonnage" à pas constant sur l'axe des nombres d'ondes,points qui constituent les données à transcrire sur les cartes destinées à l'ordinateur. Le tableau n°1 synthétise les résultats de plus de deux cents enregistrements ainsi traités.

Remarque 2

Sur la figure n°43, pour illustrer sur un cas concret les effets de la méthode de déconvolution, nous avons porté les spectres enregistré, restauré, reconvolué dans le cas de la raie (0-1) de HF perturbé par 10 bars de SF_6. On note que ces courbes sont semblables à celles des figures n°28 et 32 obtenues lors des épreuves de simulation que nous avons fait subir à cette méthode.

Par une technique de régression non-linéaire, moins générale cependant que celle de la "pseudo-déconvolution" puisqu'elle postule que la raie vraie a une forme de Lorentz, POURCIN et ROMANETTI /88/ ont traité les données expérimentales du spectre reproduit sur la figure n°43 et trouvé, pour la demi-largeur de cette raie,un résultat en parfait accord avec le nôtre (0,697 au lieu de 0,7) ce qui confirme, une fois de plus, la validité de la méthode que nous avons utilisée, et présente une vérification de la technique de Pourcin-Romanetti.

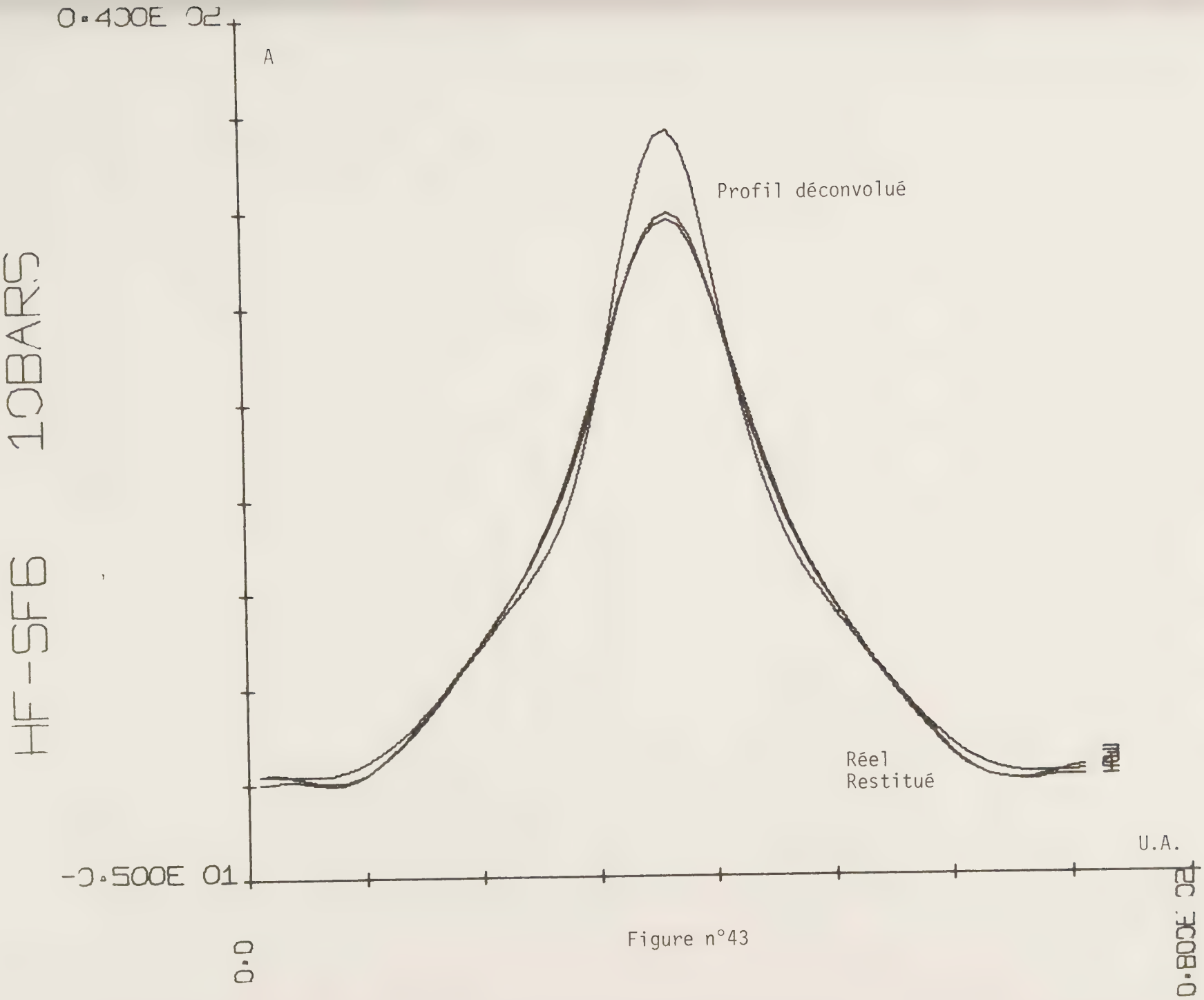

0.400E 02
A
HF-SF6 10BARS
Profil déconvolué
Réel
Restitué
U.A.
-0.500E 01
0.0
0.800E 02

Figure n°43

d) Cas particulier de HF perturbé par l'hélium /89/

Comme nous le verrons dans la seconde partie de ce paragraphe, la théorie ne prévoit pas de grands écarts entre les élargissements des raies de HF provoqués par l'argon et par l'hélium. Notre étude préliminaire ayant fait apparaître une différence notable entre ces élargissements, nous avons cherché à confirmer cette discordance en réexaminant le cas des perturbations apportées par l'hélium.

La cuve de 10 cm de longueur est équipée de fenêtres de quartz de 5 mm d'épaisseur; la pression d'hélium est poussée jusqu'à 190 bars; trois séries d'expériences différentes ont été effectuées. Les résultats de ces mesures, après déconvolution, fournissent pour l'élargissement par l'hélium de la raie (0-1) de HF :

$$\Delta\nu_{I/2} = 0{,}0055 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

ce qui corrobore bien notre première observation qualitative.

Nous avons cherché à étendre notre étude aux autres raies de HF, mais la nécessité de recourir à des fenêtres de polyéthylène (à cause de l'absorption du quartz dans le domaine spectral de ces raies), nous a empêchés de dépasser 40 bars pour la pression d'hélium, de sorte que les enregistrements obtenus sont hors du domaine d'application de la méthode de déconvolution. Il ne nous a donc pas été possible de chiffrer avec précision ces élargissements. Toutefois,leur appréciation sommaire montre qu'ils sont du même ordre de grandeur que celui de la raie (0-1), attestant ainsi la discordance relevée.

Remarque

Deux ans d'intervalle séparent la première étude de cette dernière, il ne semble donc pas qu'une erreur matérielle soit possible.

V.1.2. Etude théorique des élargissements des raies de HF par les gaz rares - Comparaison avec les résultats expérimentaux

a) Etude théorique

Nous avons vu au chapitre n°4 qu'il suffisait de connaître la forme du potentiel d'interaction moléculaire pour calculer effectivement les élargissements de raies provoqués par la pression d'un gaz étranger.

A partir du potentiel d'interaction à "longue distance" de deux molécules linéaires exprimé en termes de multipôles permanents et induits par BUCKINGHAM /73/, ROBERT, GIRAUD et GALATRY /66/ énumèrent la plupart des expressions qui contribuent à $S_2(b)$.

Comme un atome de gaz rare a ses moments dipolaire et quadripolaire, son anisotropie et ses hyperpolarisabilités nuls, l'expression de l'énergie d'interaction d'un tel perturbateur avec une molécule diatomique polaire (HF par exemple) se trouve grandement simplifiée et se ramène à:

$$V = V_{\mu_1\ \alpha_2\ \mu_1} + V_{\mu_1\ \alpha_2\ \theta_1}$$

$$+ V_{\alpha_1\ \gamma_1\ \alpha_2\ \gamma_2} + V_{\alpha_2\ A_{1//}} + V_{\alpha_2\ A_{1\perp}}$$

Ces divers potentiels sont donnés en détails en Annexe I. Les deux premiers termes sont dus aux phénomènes d'induction;les trois derniers, à la dispersion.

En exprimant chacun de ces termes sous la forme d'un développement en harmoniques sphériques, on calcule $S_2(b)$ qui, dans le cas particulier examiné, devient :

$$S_2(b) = \sum_{k_1} {}^{k_1,o}S_2(b)$$

(k_1 est l'ordre de l'harmonique sphérique qui intervient dans les termes du potentiel),

et où ${}^{k_1,o}S_2(b)$ s'écrit :

$${}^{k_1,o}S_2(b) = \sum_{i,j} {}^{k_1,o}A_i \cdot {}^{k_1,o}A_j$$

On notera que cette expression contient tous les termes, y compris ceux dits "croisés".

Avec ce type d'interaction le potentiel d'échange énoncé au chapitre précédent fournira donc à $S_2(b)$ les contributions suivantes :

$${}^{2,o}S_{ech}^{ech} + {}^{2,o}S_{ech}^{\mu_1\ \alpha_2\ \mu_1} + {}^{2,o}S_{ech}^{\alpha_1\ \gamma_1\ \alpha_2\ \gamma_2}$$

Les deux derniers termes résultent des combinaisons "croisées" de ${}^{2,o}S_{ech}^{ech}$ avec ceux en ${}^{2,o}S_2(b)$.

En Annexe II figurent les expressions des différents A_i ainsi que celles qui proviennent du potentiel d'échange.

1.- Présentation des résultats théoriques

Ces formules définies, le calcul de σ_r et par conséquent celui des demi-largeurs, devient possible : dans l'Annexe III nous donnons la marche à suivre pour le réaliser.

Afin de bien mettre en évidence les influences des diverses hypothèses, il nous a paru utile d'effectuer le calcul des demi-largeurs pour les dix premières raies de HF et pour chaque gaz rare dans tous les cas éventuels, à savoir:

1°) Hypothèse de la trajectoire rectiligne avec ou sans les

termes croisés dans les expressions de $S_2(b)$. Dans chacun de ces cas on envisage les deux "cut off" possibles (Van Kranendonk ou Anderson), et chaque fois le calcul est effectué:

- sans le potentiel d'échange,
- avec le potentiel d'échange, mais sans ses termes croisés,
- avec le potentiel d'échange et avec ses termes croisés.

2°) Hypothèse de la trajectoire incurvée, en considérant les mêmes éventualités que ci-dessus mais sans envisager simultanément les deux "cut off" puisque dans cette dernière hypothèse ils ne peuvent coexister, comme nous l'avons vu précédemment.

Enfin, comme il a été suggéré /90/ qu'il était préférable de remplacer :

$$\frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \cdot \alpha_2 \qquad \text{par :} \qquad \frac{8}{3} \varepsilon \sigma^6$$

dans les expressions de $S_2(b)$ venant du potentiel dispersif, nous avons repris tous les cas ci-dessus après avoir opéré cette substitution. Dans les termes précédents U_1, U_2 et α_1 α_2 représentent respectivement les énergies d'ionisation et les polarisabilités des molécules actives et perturbatrices; ε et σ, les constantes du potentiel de Lennard-Jones du couple de molécules.

Les résultats de tous ces calculs sont rassemblés sur les tableaux n°2 à 6. Sur le tableau n°7 figurent les constantes moléculaires adoptées.

Pour déterminer l'importance relative des divers termes qui contribuent à $S_2(b)$, nous avons porté les valeurs qu'ils prennent au point $b = b_o$ en fonction de j_i (hypothèse de la trajectoire rectiligne associée au cut off d'Anderson). On voit sur les figures n°44 à 48 que, sauf

HF - He

	Trajectoire rectiligne												Trajectoire incurvée					
	avec $\frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$						avec $\frac{8}{3} \varepsilon \sigma^6$						avec $\frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$			avec $\frac{8}{3} \varepsilon \sigma^6$		
	KRANENDONK			ANDERSON			KRANENDONK			ANDERSON								
J_I	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX
0	3529	-	3463	3640	3792	3544	3253	-	3211	3592	3740	3509	1483	2048	1331	1434	1972	1293
1	1962	2998	1915	3308	3500	3222	1813	2726	1783	3268	3452	3191	771	1174	662	745	1129	644
2	774	1120	759	2890	3040	2850	717	1021	707	2859	3002	2826	261	396	225	253	381	219
3	236	418	228	2493	2671	2471	218	379	213	2470	2637	2450	72	143	53	70	137	52
4	74	187	69	2171	2395	2160	67	167	64	2152	2361	2145	25	69	13	24	66	13
5	30	108	26	1912	2190	1908	27	95	24	1895	2156	1895	13	43	5	12	41	5
6	17	74	15	1703	2038	1711	15	65	13	1687	2002	1692	9	31	3	8	29	3
7	12	55	10	1533	1923	1548	11	49	9	1518	1885	1523	6	23	2	6	22	2
8	9	43	8	1396	1833	1410	8	38	7	1380	1795	1400	5	18	2	5	17	1
9	8	35	6	1283	1760	1303	7	31	6	1267	1721	1280	4	15	1	4	14	1

TABLEAU n° 2a

Elargissements théoriques des raies de HF - Calculs effectués avec les termes croisés de $S_2(b)$ (en $10^{-5} cm^{-1}.atm^{-1}$)

HF - He

J_I	Trajectoire rectiligne: avec $\frac{U_1 + U_2}{U_1 U_2} \alpha_1 \alpha_2$ — KRAVENDONK SPE	APE STX	APE ATX	ANDERSON SPE	APE STX	APE ATX	avec $\frac{3}{8} \varepsilon \sigma^6$ — KRAVENDONK SPE	APE STX	APE ATX	ANDERSON SPE	APE STX	APE ATX	Trajectoire incurvée: avec $\frac{U_1 + U_2}{U_1 U_2} \alpha_1 \alpha_2$ — SPE	APE STX	APE ATX	avec $\frac{3}{8} \varepsilon \sigma^6$ — SPE	APE STX	APE ATX
0	3529	-	3463	3640	3792	3544	3253	-	3211	3592	3740	3509	1483	2048	1331	1434	1972	1293
1	1962	2998	1915	3308	3500	3222	1813	2726	1783	3268	3452	3191	771	1174	662	745	1123	644
2	774	1120	759	2890	3040	2850	717	1021	707	2859	3002	2826	261	396	225	253	381	219
3	236	418	228	2493	2671	2471	218	379	213	2470	2637	2450	72	143	53	70	137	52
4	74	187	69	2171	2395	2160	67	167	64	2152	2361	2145	25	69	13	24	66	13
5	30	108	26	1912	2190	1908	27	95	24	1895	2156	1895	13	43	5	12	42	5
6	17	74	15	1703	2038	1711	15	65	13	1687	2002	1692	9	31	3	8	29	3
7	12	55	10	1533	1923	1548	11	49	9	1518	1885	1523	6	23	2	6	22	2
8	9	43	8	1396	1833	1410	8	38	7	1380	1795	1400	5	18	2	5	17	1
9	8	35	6	1283	1760	1303	7	31	6	1267	1721	1280	4	15	1	4	14	1

TABLEAU n° 2a

Elargissements théoriques des raies de HF - Calculs effectués avec les termes croisés de S_2(b) (en 10^{-5} $cm^{-1}.at^{-1}$)

HF - He

	Trajectoire rectiligne												Trajectoire incurvée					
	avec $\frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$						avec $\frac{8}{3} \varepsilon \sigma^6$						avec $\frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$			avec $\frac{3}{3} \varepsilon \sigma^6$		
	KRANENDONK			ANDERSON			KRANENDONK			ANDERSON								
J_I	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX
0	1901	3352	1835	3299	3558	3175	1815	3093	1173	3274	3519	3168	799	1364	647	783	1320	641
1	1098	2134	1051	3027	3326	2927	1050	1963	1020	3007	3287	2922	433	836	324	423	807	322
2	457	803	442	2681	2902	2641	438	742	428	2666	2871	2633	156	291	120	153	281	119
3	144	826	136	2334	2577	2314	137	298	132	2323	2543	2307	44	115	25	43	110	25
4	46	159	41	2047	2333	2043	42	142	39	2038	2302	2036	15	59	3	14	56	3
5	18	96	15	1813	2149	1816	16	84	14	1804	2116	1809	7	38	0	7	36	0
6	10	67	7	1620	2010	1630	8	58	7	1611	1974	1623	5	27	0	5	26	0
7	7	50	5	1461	1902	1480	6	44	5	1451	1865	1475	4	20	0	3	19	0
8	5	39	4	1329	1816	1364	4	34	3	1319	1778	1347	3	16	0	3	15	0
9	4	32	3	1219	1745	1246	4	28	3	1208	1707	1225	2	13	0	2	12	0

TABLEAU n° 2b

Elargissements théoriques des raies de HF - Calculs effectués sans les termes croisés de $S_2(b)$ (en $10^{-5} cm^{-1}.atm^{-1}$)

HF - Ne

	Trajectoire rectiligne												Trajectoire incurvée					
	avec $\frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$						avec $\frac{8}{3} \varepsilon \sigma^6$						avec $\frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$			avec $\frac{8}{3} \varepsilon \sigma^6$		
	KRANENDONK			ANDERSON			KRANENDONK			ANDERSON								
J_i	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX
0	-	-	-	2753	2895	2538	-	-	-	2759	2899	2540	2542	3024	1862	2723	3096	1959
1	2374	-	1910	2419	2648	2155	2405	-	1930	2425	2654	2161	1103	2411	617	1196	2638	650
2	492	1493	337	1887	2213	1733	499	1519	341	1892	2219	1733	238	674	76	262	743	80
3	188	716	106	1564	1998	1492	191	729	108	1569	2003	1509	106	336	21	118	372	22
4	113	442	62	1380	1863	1382	115	450	63	1385	1868	1382	65	209	12	73	231	13
5	77	302	42	1266	1762	1312	78	308	43	1271	1766	1312	45	143	8	50	158	9
6	56	220	31	1186	1680	1254	57	225	31	1190	1685	1254	33	104	6	36	115	7
7	43	168	23	1122	1612	1196	44	171	24	1127	1617	1205	25	79	5	28	88	5
8	34	132	18	1070	1554	1156	34	135	19	1074	1559	1156	20	63	4	22	69	4
9	27	107	15	1025	1504	1117	28	109	15	1029	1508	1117	16	51	3	18	56	3

TABLEAU n° 3a

Elargissements théoriques des raies de HF - Calculs effectués avec les termes croisés de $S_2(b)$ (en 10^{-5} $cm^{-1}.Atm^{-1}$)

HF - Ne

	Trajectoire rectiligne												Trajectoire incurvée					
	avec $\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2$						avec $\frac{8}{3}\varepsilon\sigma^6$						avec $\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2$			avec $\frac{8}{3}\varepsilon\sigma^6$		
	KRANENDONK			ANDERSON			KRANENDONK			ANDERSON								
J_i	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX
0	-	-	-	2503	2738	2179	-	-	-	2507	2743	2177	1386	2781	706	1463	2792	699
1	1336	-	872	2204	2544	1865	1351	-	876	2208	2550	1863	615	1924	129	665	2107	119
2	294	1296	139	1750	2164	1595	299	1318	140	1753	2169	1594	138	574	0	154	634	0
3	105	633	23	1434	1964	1398	107	645	23	1438	1969	1390	59	289	0	67	320	0
4	62	391	11	1246	1835	1301	63	398	11	1251	1840	1311	36	179	0	41	199	0
5	42	268	7	1131	1738	1240	43	273	8	1135	1743	1289	25	123	0	28	136	0
6	31	195	5	1053	1659	1187	41	199	5	1058	1664	1196	18	90	0	20	99	0
7	23	149	4	996	1593	1142	24	151	4	1000	1598	1141	14	68	0	16	76	0
8	18	117	3	949	1537	1106	19	119	3	953	1541	1105	11	54	0	12	60	0
9	15	95	3	909	1487	1069	15	96	3	913	1492	1069	9	43	0	10	48	0

TABLEAU n° 3b

Elargissements théoriques des raies de HF - Calculs effectués sans les termes croisés de $S_2(b)$ (en $10^{-5} cm^{-1}.Atm^{-1}$)

HF - A

	Trajectoire rectiligne												Trajectoire incurvée					
	avec $\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2$						avec $\frac{8}{3}\varepsilon\sigma^6$						avec $\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2$			avec $\frac{8}{3}\varepsilon\sigma^6$		
	KRANENDONK			ANDERSON			KRANENDONK			ANDERSON								
J_i	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX
0	-	-	-	3779	3900	3182	-	-	-	3878	3998	3224	5337	5486	4839	5484	5608	4989
1	-	-	-	3429	3620	2555	-	-	-	3532	3717	2572	4447	5050	1579	4811	5243	1843
2	2029	-	511	2681	3019	1897	2399	-	616	2770	3100	1917	1333	3083	122	1708	3551	161
3	1014	-	214	2342	2745	1743	1207	-	267	2424	2819	1782	685	1779	47	882	2318	67
4	631	1887	132	2130	2564	1675	751	2271	165	2205	2632	1712	427	1109	29	550	1445	41
5	433	1293	91	1975	2428	1618	515	1556	113	2044	2493	1657	293	760	20	376	990	28
6	315	942	66	1853	2320	1569	375	1134	83	1919	2389	1608	213	554	15	274	721	21
7	240	718	50	1755	2230	1527	286	864	63	1818	2291	1567	162	422	11	209	556	16
8	189	565	40	1673	2154	1483	225	680	50	1733	2213	1523	128	332	9	165	433	12
9	153	457	32	1604	2088	1449	182	550	40	1660	2145	1489	103	268	7	133	350	10

TABLEAU n° 4a

Elargissements des raies de HF - Calculs effectués avec les termes croisés de $S_2(b)$ (en 10^{-5} $cm^{-1}.Atm^{-1}$)

HF - A

	Trajectoire rectiligne												Trajectoire incurvée					
	avec $\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2$						avec $\frac{8}{3}\varepsilon\sigma^6$						avec $\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2$			avec $\frac{8}{3}\varepsilon\sigma^6$		
	KRANENDONK			ANDERSON			KRANENDONK			ANDERSON								
J_i	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX
0	-	-	-	3407	3635	2152	-	-	-	3492	3723	2029	4741	5220	670	4930	5340	356
1	-	-	171	3067	3403	1437	-	-	107	3162	3492	1340	2836	4687	0	3426	4944	0
2	1106	-	0	2389	2894	1336	1339	-	0	2476	2971	1320	716	2790	0	957	3168	0
3	537	2552	0	2065	2651	1340	659	-	0	2150	2722	1365	362	1456	0	489	1925	0
4	334	1590	0	1875	2488	1378	410	1930	0	1954	2554	1408	226	907	0	305	1200	0
5	229	1089	0	1738	2363	1382	281	1322	0	1811	2427	1415	155	622	0	209	822	0
6	167	794	0	1632	2263	1360	205	964	0	1700	2324	1395	113	453	0	152	599	0
7	127	605	0	1545	2180	1339	156	734	0	1610	2239	1375	86	345	0	116	456	0
8	100	476	0	1473	2109	1323	123	578	0	1535	2166	1360	68	272	0	91	359	0
9	81	385	0	1412	2046	1300	99	467	0	1471	2103	1337	55	22	0	74	290	0

TABLEAU n° 4b

Elargissements théoriques des raies de HF - Calculs effectués sans les termes croisés de $S_2(b)$ (en $10^{-5} cm^{-1}.Atm^{-1}$)

HF - Kr

	Trajectoire rectiligne												Trajectoire incurvée					
	avec $\frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$						avec $\frac{8}{3} \varepsilon \sigma^6$						avec $\frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$			avec $\frac{8}{3} \varepsilon \sigma^6$		
	KRANENDONK			ANDERSON			KRANENDONK			ANDERSON								
J_i	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX
0	-	-	-	3999	4104	3165	-	-	-	4166	4264	3236	5907	5986	5467	6028	6100	5609
1	-	-	-	3684	3837	2473	-	-	-	3851	3991	2497	5405	5711	1743	5675	5880	2727
2	-	-	572	2918	3195	1802	-	-	785	3059	3321	1842	2305	4248	138	3108	4799	219
3	1717	-	273	2564	2900	1715	2179	-	384	2690	3011	1757	1206	2923	64	1652	3516	106
4	1070	-	170	2333	2704	1657	1358	-	239	2447	2807	1716	752	1866	40	1030	2617	66
5	733	2056	117	2163	2559	1613	930	-	164	2269	2656	1671	515	1278	27	705	1793	45
6	534	1499	85	2030	2444	1572	678	1945	126	2130	2537	1630	375	932	20	514	1307	33
7	407	1142	65	1923	2349	1537	517	1481	91	2017	2439	1595	286	710	15	392	995	25
8	320	899	91	1833	2270	1498	407	1167	72	1923	2357	1557	225	559	12	308	784	20
9	259	726	41	1757	2200	1468	329	943	58	1843	2285	1527	182	452	10	249	633	16

TABLEAU n° 5a

Elargissements des raies de HF - Calculs effectués avec les termes croisés de $S_2(b)$ (en 10^{-5} $cm^{-1}.Atm^{-1}$)

HF - Kr

	Trajectoire rectiligne												Trajectoire incurvée					
	avec $\frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$						avec $\frac{8}{3} \varepsilon \sigma^6$						avec $\frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$			avec $\frac{8}{3} \varepsilon \sigma^6$		
	KRANENDONK			ANDERSON			KRANENDONK			ANDERSON								
J_i	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX
0	-	-	-	3571	3787	1365	-	-	-	3726	3933	999	5491	5780	0	5678	5904	0
1	-	-	0	3266	3564	504	-	-	0	3428	3707	187	4396	5429	0	4956	5662	0
2	1748	-	0	2571	3030	839	2299	-	0	2714	3148	770	1209	3729	0	1747	4416	0
3	896	-	0	2252	2776	1082	1156	-	0	2382	2882	1084	629	2416	0	912	3077	0
4	558	2489	0	2048	2604	1192	739	-	0	2167	2703	1233	392	1506	0	569	2560	0
5	382	1705	0	1899	2474	1239	506	2244	0	2009	2568	1285	269	1032	0	390	1477	0
6	279	1243	0	1783	2370	1263	369	1636	0	1886	2460	1311	196	752	0	284	1076	0
7	212	947	0	1688	2284	1278	281	1246	0	1786	2371	1329	149	573	0	216	820	0
8	167	746	0	1610	2210	1276	221	981	0	1703	2295	1329	118	451	0	170	646	0
9	135	602	0	1542	2146	1264	179	793	0	1632	2229	1318	95	365	0	138	522	0

TABLEAU n° 5b

Elargissements théoriques des raies de HF - Calculs effectués sans les termes croisés de $S_2(b)$ (en $10^{-5} cm^{-1}.Atm^{-1}$)

HF - Xe

	Trajectoire rectiligne												Trajectoire incurvée					
	avec $\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2$						avec $\frac{8}{3}\varepsilon\sigma^6$						avec $\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2$			avec $\frac{8}{3}\varepsilon\sigma^6$		
	KRANENDONK			ANDERSON			KRANENDONK			ANDERSON								
J_i	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX
0	-	-	-	4590	4714	3281	-	-	-	4997	5098	3435	6965	7075	6244	7204	7267	6593
1	-	-	-	4261	4429	2570	-	-	-	4653	4790	2650	6505	6816	1515	6941	7098	3904
2	-	-	659	3398	3695	2025	-	-	1247	3722	3981	2110	3061	5344	174	4775	6204	394
3	2238	-	337	2989	3351	1958	-	-	646	3274	3603	2043	1611	3612	89	2731	5148	204
4	1395	-	210	2720	3123	1889	2200	-	403	2979	3356	2009	1004	2482	55	1702	3895	127
5	956	2647	144	2521	2955	1848	1507	-	276	2762	3174	1953	688	1700	38	1166	3003	87
6	697	1929	105	2367	2822	1795	1099	-	201	2593	3030	1915	501	1239	28	850	2189	64
7	531	1470	80	2242	2713	1762	837	2418	153	2455	2914	1883	382	944	21	648	1667	48
8	418	1157	63	2137	2621	1721	659	1904	121	2341	2815	1845	301	743	17	510	1313	38
9	338	935	51	2048	2541	1682	533	1538	98	2243	2730	1804	243	601	13	412	1061	31

TABLEAU n° 6a

Elargissements théoriques des raies de HF - Calculs effectués avec les termes croisés de $S_2(b)$ (en $10^{-5} cm^{-1}.Atm^{-1}$)

HF - Xe

	Trajectoire rectiligne												Trajectoire incurvée					
	avec $\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2$						avec $\frac{8}{3}\varepsilon\sigma^6$						avec $\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2$			avec $\frac{8}{3}\varepsilon\sigma^6$		
	KRANENDONK			ANDERSON			KRANENDONK			ANDERSON								
J_i	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX	SPE	APE STX	APE ATX
0	-	-	0	4064	4332	3920	-	-	0	4462	4688	0	6487	6848	0	6880	7092	0
1	-	-	0	3752	4096	0	-	-	0	4147	4432	0	5308	6524	0	6362	6890	0
2	2202	-	0	2978	3490	684	-	-	0	3312	3759	570	1577	4765	0	2935	5867	0
3	1151	-	0	2617	3197	1114	1967	-	0	2913	3436	1121	829	3199	0	1544	4604	0
4	717	-	0	2381	3000	1285	1226	-	0	2650	3221	1352	516	1994	0	963	3325	0
5	491	2183	0	2207	2850	1365	840	-	0	2457	3060	1447	354	1366	0	660	2496	0
6	358	1591	0	2072	2731	1410	612	2687	0	2307	2932	1501	258	996	0	481	1819	0
7	273	1212	0	1962	2632	1422	466	2047	0	2184	2826	1519	196	759	0	366	1386	0
8	215	954	0	1871	2548	0	367	1612	0	2082	2736	1533	155	597	0	288	1091	0
9	174	771	0	1793	2474	0	297	1302	0	1995	2658	1533	125	483	0	233	882	0

TABLEAU n° 6b

Elargissements théoriques des raies de HF - Calculs effectués sans les termes croisés de $S_2(b)$ (en $10^{-5} cm^{-1}.Atm^{-1}$)

pour l'hélium; ce sont les termes d'harmoniques sphériques d'ordre 2 qui deviennent rapidement prédominants, dès que j_i augmente; cet effet est d'autant plus accentué que le perturbateur est plus lourd.

2.- Commentaires sur les tableaux n°2 à 6

De ces tableaux se dégagent les points suivants:

1- Le potentiel d'échange avec ses propres termes croisés modifie peu les demi-largeurs.

En effet, comme les termes croisés sont négatifs, ils compensent les effets (positifs) du potentiel répulsif et vont même jusqu'à rabaisser les valeurs des demi-largeurs, annihilant ainsi l'effet recherché par l'hypothèse de l'existence d'un potentiel répulsif. On peut se demander dans ces conditions, jusqu'à quel point il y a lieu de respecter des règles qui, au terme d'un calcul mathématique rigoureux, font apparaître ces termes croisés alors que notre connaissance du potentiel d'échange est très sommaire puisqu'elle ne repose en fait que sur une simple extrapolation.

2- La différence qui sépare les valeurs obtenues avec $\frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$ ou avec $\frac{8}{3} \varepsilon \sigma^6$ n'est pas très importante pour les perturbateurs les plus légers; l'écart augmente en revanche avec le krypton et le xénon.

Il nous faut toutefois signaler que les valeurs adoptées pour ε et σ de HF sont celles de VU /91/ qui ne les a pas déterminées expérimentalement, mais simplement évaluées par comparaison avec les autres hydracides.

3- Dès que j_i croît, le cut off de Van Kranendonk sans potentiel d'échange fait rapidement diminuer les valeurs des demi-largeurs; par contre, pour ce même cut off associé au potentiel d'échange sans ses termes croisés, les résultats devien-

Molécule	HF	NH_3	He	Ne	A	Kr	Xe	H_2	D_2	N_2	réf.
Cst. de rotation B (10^9 Hz)	616,8	286,4	0	0	0	0	0	1824,3	912,9	60,1	
Moment dipolaire μ (10^{-18} ues)	1,736	1,3	0	0	0	0	0	0	0	0	100
Moment quadripolaire Q (10^{-26} ues)	2,6	1,0	0	0	0	0	0	0,65	0,65	1,6	102
Anisotropie γ	0,1	0,106	0	0	0	0	0	0,278	0,346	0,518	100
Polarisabilité α (10^{-25} cm^3)	24,6	22,6	2,0	3,9	16,6	24,6	40,0	7,9	7,749	17,6	100
Energie d'ionisation U(10^{-11} erg)	2,833	1,792	3,925	3,436	2,509	2,228	1,933	2,496	2,496 (a)	2,481	101
Hyperpolarisabilité // (10^{-33} cm^4)	0,984	-	0	0	0	0	0	-	-	-	
Hyperpolarisabilité $\perp$ (10^{-33} cm^4)	0,738	-	0	0	0	0	0	-	-	-	
Masse moléculaire	20,01	17,03	4,00	20,18	39,95	83,8	131,3	2,016	4,05	28,016	
Cst Lennard Jones ε (10^{-16} erg)	600	-	14	35,7	165	248	310	-	-	-	
Cst Lennard Jones σ (10^{-8} cm)	2,6	-	2,56	2,8	3,4	3,6	4,1	-	-	-	

TABLEAU n° 7 : Constantes utilisées

(a) Valeur non trouvée dans la littérature, prise identique à celle de H_2

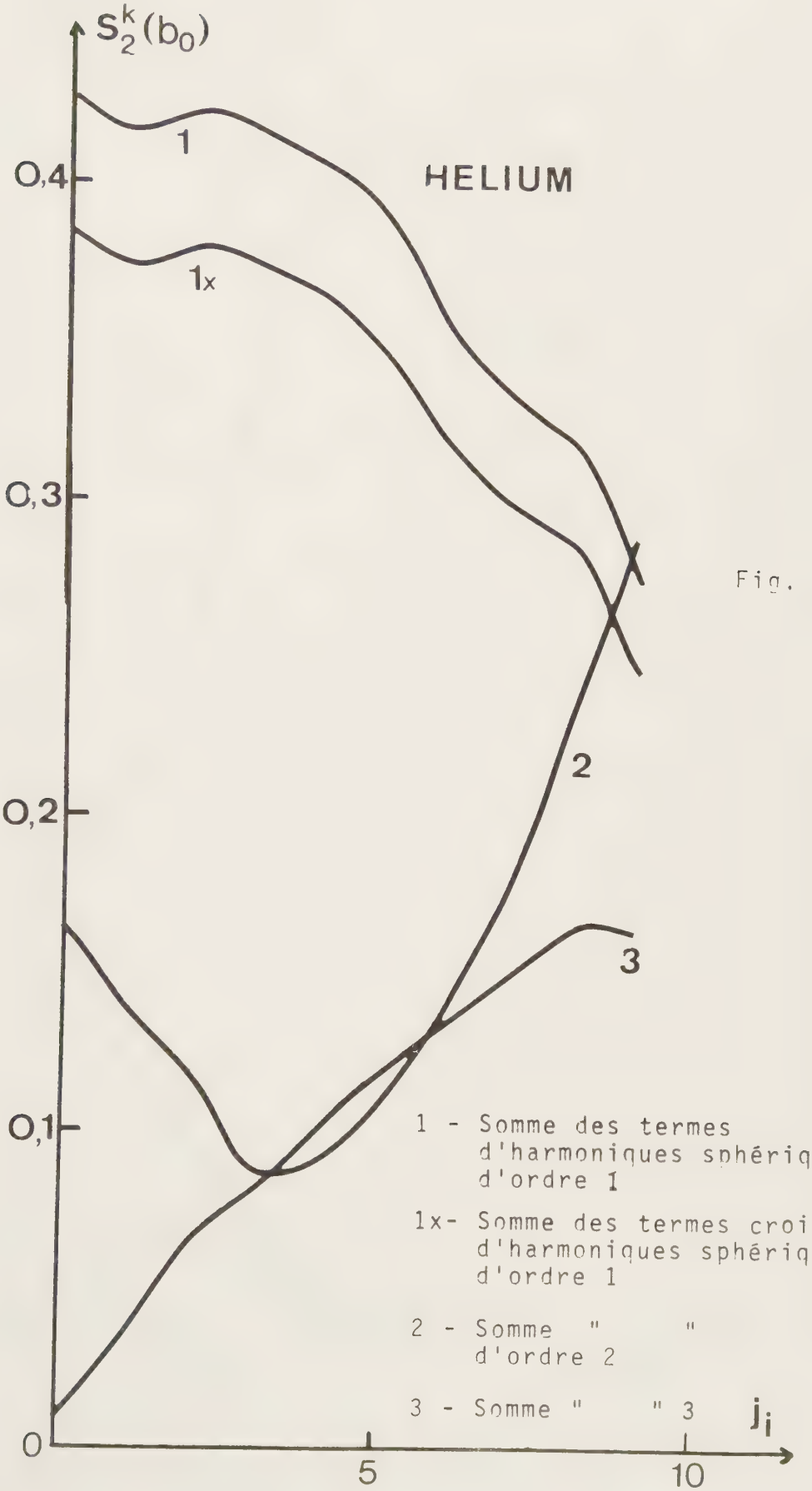
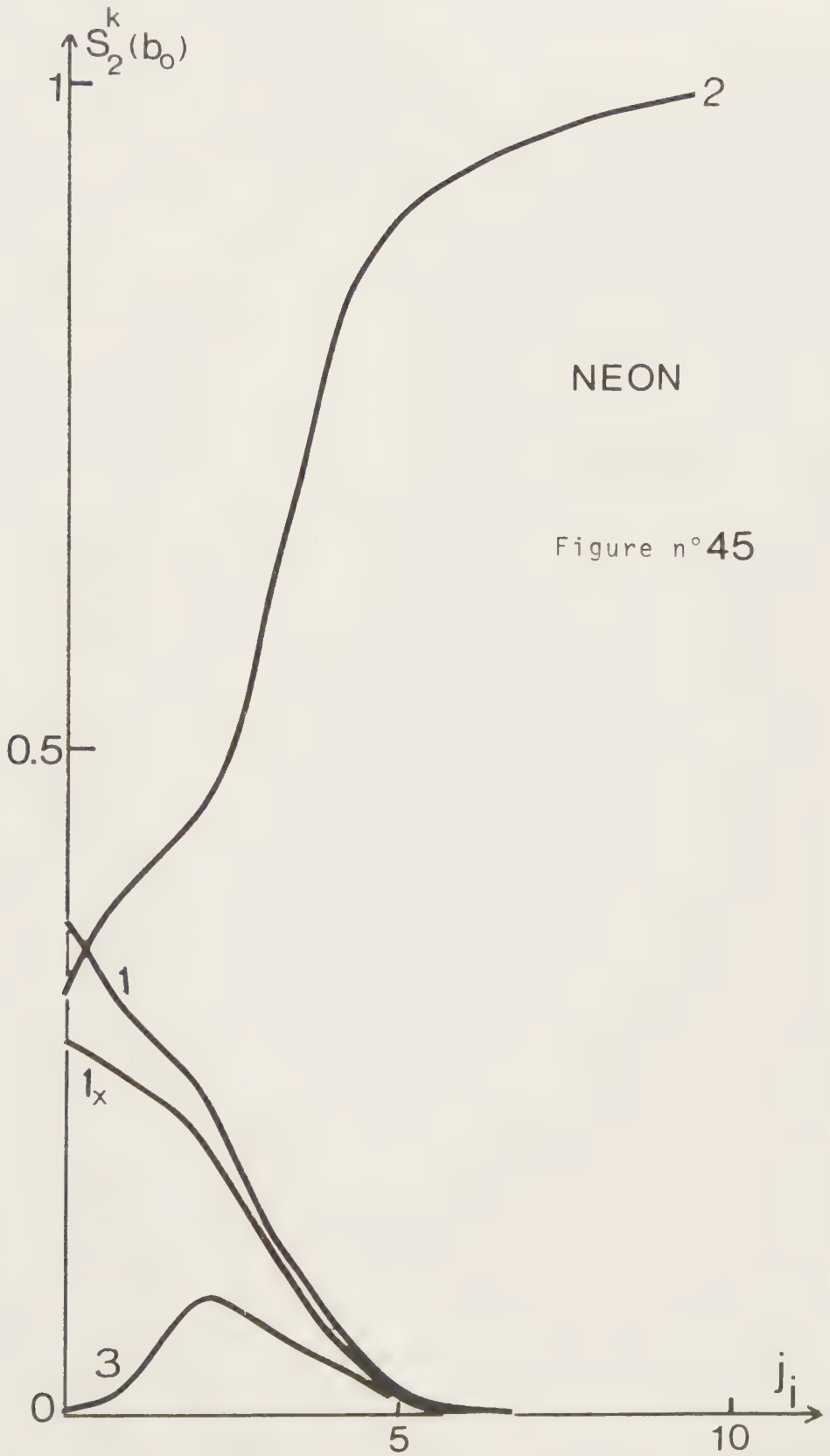
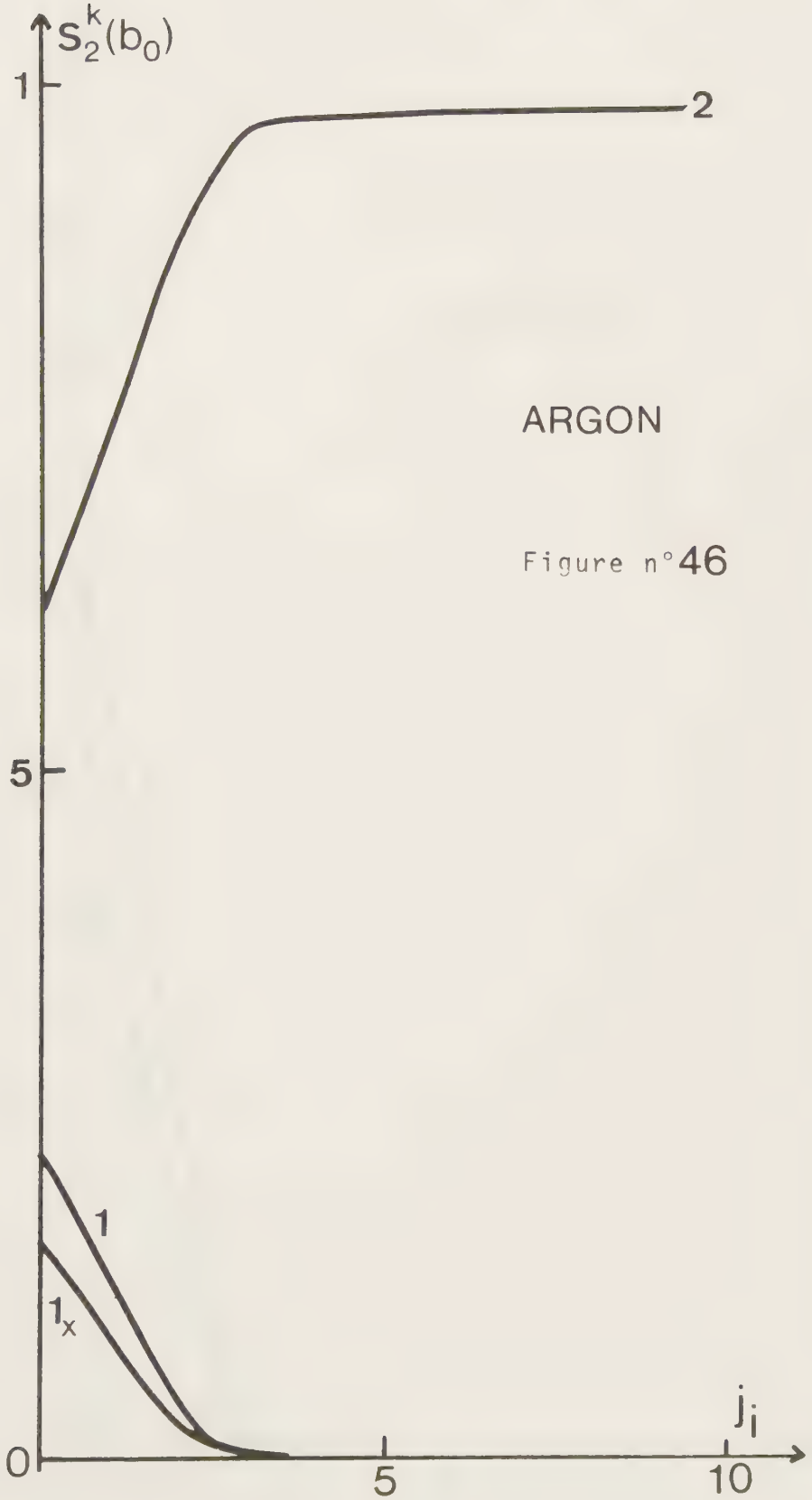

$S_2^k(b_0)$
HELIUM
0,4
0,3
0,2
0,1
0
5
10
j_i
1
1x
2
3
1 - Somme des termes d'harmoniques sphériques d'ordre 1
1x- Somme des termes croisés d'harmoniques sphériques d'ordre 1
2 - Somme " " d'ordre 2
3 - Somme " " 3

Fig. n°44



NEON

Figure n°45



ARGON

Figure n°46

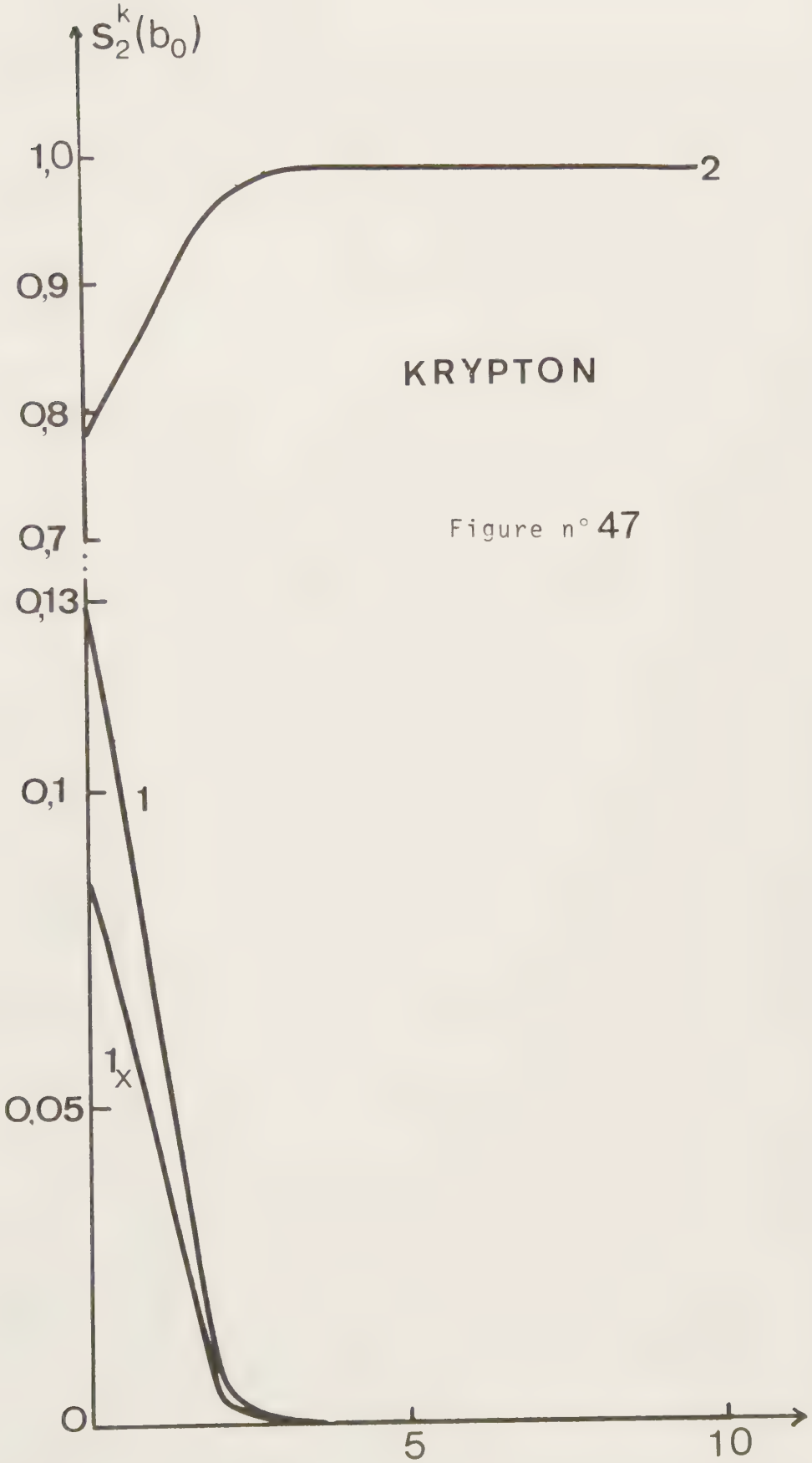
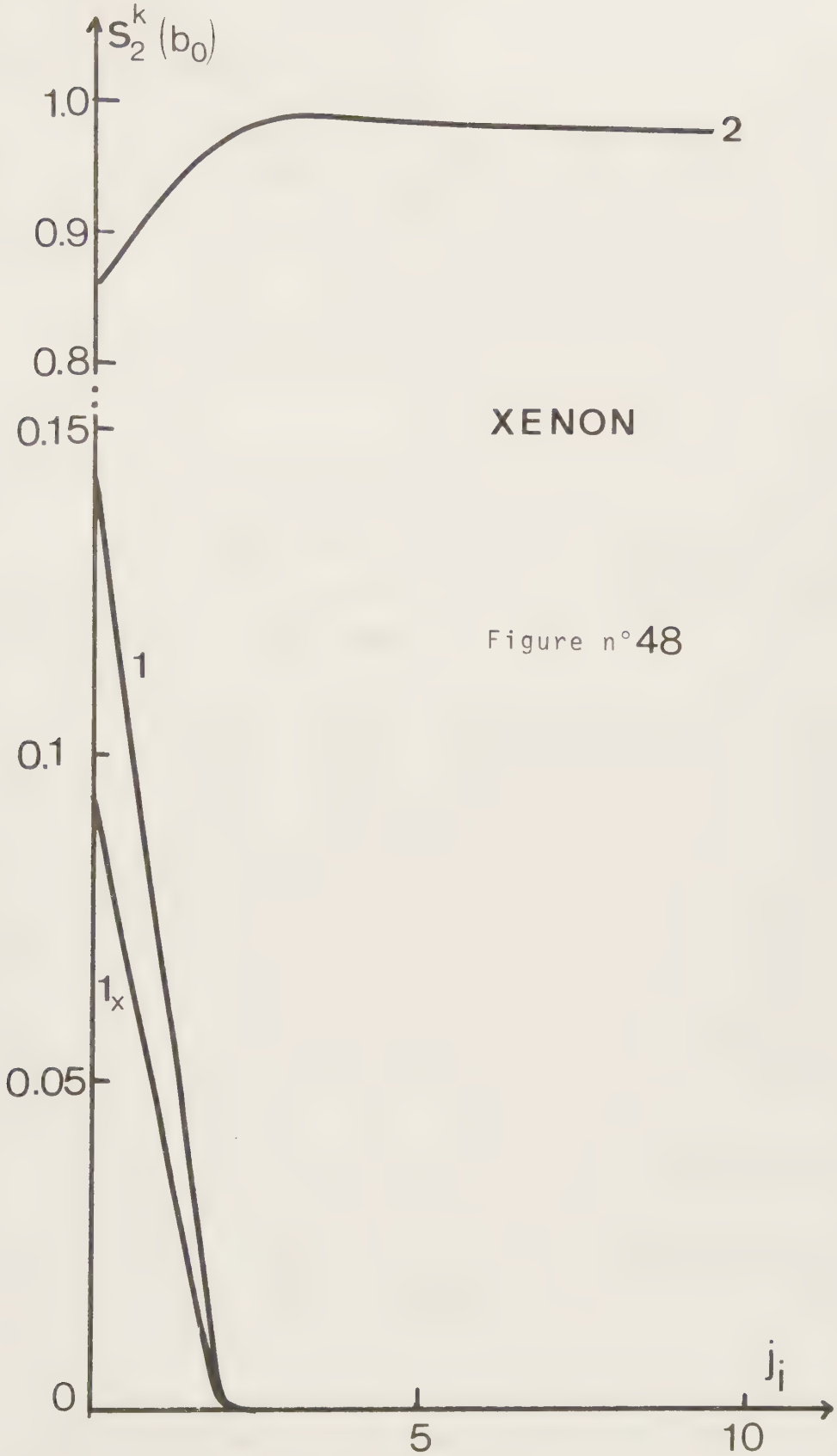


Figure n° 47



XENON

Figure n°48

nent plus plausibles.

4- Dans le domaine des valeurs de j_i pour lesquelles le cut off d'Anderson s'impose, l'hypothèse de la trajectoire incurvée se traduit par une élévation importante des demi-largeurs calculées.

b) *Comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques*

1.- Cas de l'hélium

Un écart important apparaît entre notre résultat expérimental et les valeurs du tableau n°2 pour la raie (0-1) de HF perturbé par l'hélium.

On peut certes objecter qu'un accord semble se dessiner avec la demi-largeur calculée dans l'hypothèse de la trajectoire incurvée, du potentiel d'échange et de ses termes croisés; en effet, cette valeur particulière est de $0,00647 cm^{-1}$ alors que notre valeur expérimentale est de $0,0055 cm^{-1}$. Mais comme on voit sur ce tableau que les élargissements calculés de cette manière sont nuls pour les raies de j_i supérieur à quatre, alors qu'en réalité ces raies sont aussi élargies par la pression de l'hélium, on peut supposer que cet accord n'est que purement fortuit.

La poursuite de la comparaison montre que :

- la valeur théorique fournie par la trajectoire rectiligne et le cut off d'Anderson est environ six fois plus grande que la valeur expérimentale;

- cette même hypothèse, jointe au cut off de Van Kranendonk sans termes croisés ni potentiel d'échange, conduit à une valeur trois fois plus grande.

En conclusion : dans le cas particulier des élargissements des raies de HF par l'hélium, la théorie d'Anderson

semble être prise en défaut.

Ce cas particulier souligne l'intérêt présenté par les études expérimentales des perturbations des raies de rotation par l'hélium qui devraient amener de nouvelles formulations s'écartant de la description classique des trajectoires.

2.- Cas du néon

Pour permettre une comparaison plus facile,nous avons porté sur la figure n°49a les valeurs théoriques et expérimentales dans le cas de HF perturbé par le néon ; les valeurs théoriques sont celles qui nous ont paru le mieux s'adapter aux valeurs expérimentales, compte tenu des diverses remarques précédentes.

Pour une analyse plus détaillée, il suffit de comparer le tableau n°3 à la colonne n°2 du tableau n°1.

De cette comparaison il se dégage que nos valeurs expérimentales sont toujours plus faibles que les valeurs théoriques, bien que les courbes de la figure n°49a aient pratiquement la même allure générale.

Conclusion : On peut faire les mêmes remarques que celles formulées pour l'hélium. La théorie d'Anderson,lorsque le perturbateur est léger, ne conduit pas à des résultats en bon accord avec les valeurs expérimentales.

3.- Cas de l'argon

La figure n°49b permet de comparer nos résultats expérimentaux aux résultats théoriques calculés selon l'hypothèse de la trajectoire rectiligne.

La valeur théorique de la raie (0-1) ainsi calculée étant plus petite que le résultat expérimental, nous avons aussi fait figurer pour cette raie la valeur obtenue

avec l'hypothèse de la trajectoire incurvée. On voit que l'accord devient très bon pour les trois premières raies de HF.

Conclusion : Dans ce cas les valeurs fournies par la théorie d'Anderson sont très proches de nos résultats expérimentaux sous réserve d'adopter pour la raie (0-1) l'hypothèse de la trajectoire incurvée.

4.- Cas du krypton

Comme précédemment, la figure n°49c fait état des résultats théoriques et expérimentaux. Pour la raie (0-1) les deux valeurs théoriques (trajectoire rectiligne - trajectoire incurvée) sont portées.

Conclusion générale

Pour parachever cette étude sur les gaz rares et la clarifier, nous avons rassemblé sur le tableau n°8 nos valeurs expérimentales et théoriques, ainsi que celles qui ont été relevées dans le proche infrarouge et qui existent dans la littérature.

Ces comparaisons montrent que nos résultats expérimentaux sont toujours en harmonie avec ceux du proche infrarouge, et que la théorie d'Anderson ne présente vraiment de désaccord avec l'expérience que dans le cas des perturbateurs légers.

V.1.3. Etude théorique des élargissements des raies de HF par les molécules diatomiques homopolaires - comparaison avec les résultats expérimentaux

a) Etude théorique

Les molécules diatomiques homopolaires étant elles aussi dotées d'un mouvement de rotation les élargissements qu'elles provoquent sont plus compliqués à calculer.

j_i	Néon		Argon				Krypton			Xénon	
	(1)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(3)	(4)	(3)	(4)
0	1,5	2,54	5,0	5,1	-	5,33	7,5	-	6,028	-	
1	1,5	2,16	3,7	2,55	3,95	3,42	3,2	4,05	3,85	5,57	4,79
2	1,0	1,73	2,5	2,15	3,2	2,68	2,5	3,5	3,059	5,02	3,98
3	0,75	1,50	1,5	1,85	2,3	2,34	2,4	3,1	2,69	4,8	3,60
4	0,75	1,38	1,0	1,55	1,8	2,13	2,0	2,75	2,44	4,7	3,35
5	-		-	1,35	1,65	1,97	-	2,3	2,26	4,25	3,17
6	-		-	-	1,125	1,85	-	2,25	2,13	4,15	3,03
7	-		-	-	1,1	1,75	-	2,1	2,01	3,8	2,91
8	-		-	-	1,05	1,67	-	2,0	1,92	4,55	2,81
9	-		-	-	1,25	1,60	-	2,3	1,84	5,35	2,73

TABLEAU N° 8

Comparaison entre les divers élargissements (en 10^{-2} $cm^{-1}.Atm^{-1}$) de HF

Colonne (1) - Nos valeurs expérimentales dans l'infrarouge lointain
Colonne (2) - Celles d'OKSENGORN /77/ dans le proche infrarouge
Colonne (3) - Celles de WIGGINS /81/ dans le proche infrarouge
Colonne (4) - Valeurs théoriques.

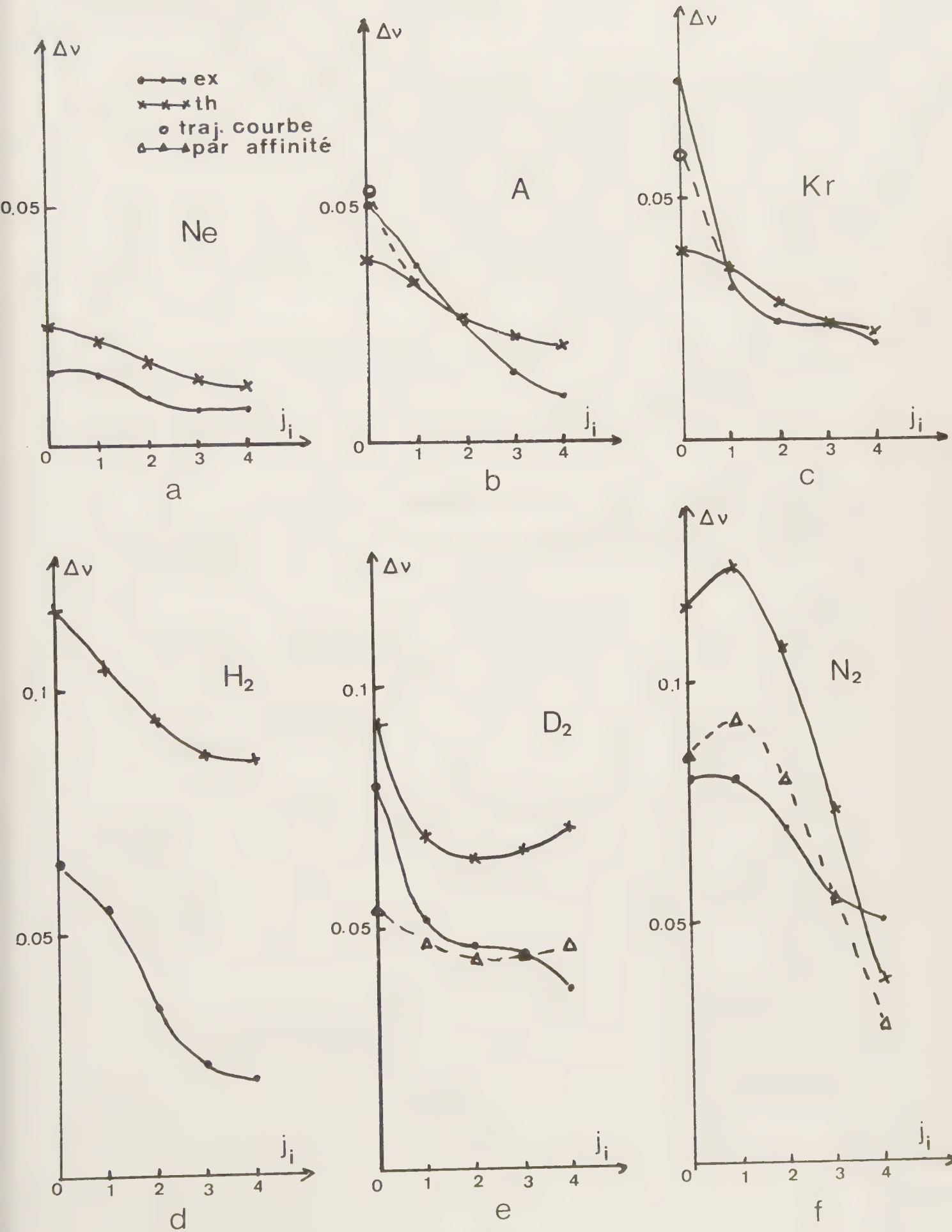

Δν
ex
th
traj. courbe
par affinité
Ne
A
Kr
H_2
D_2
N_2
0.05
0.1
j_i
0
1
2
3
4
a
b
c
d
e
f

Fig. n°49

En effet, dans la théorie générale il est nécessaire de déterminer la section efficace de collision σ_{j_2} pour chacun des états de rotation de ces molécules perturbatrices, ou, tout au moins, pour leurs niveaux les plus peuplés à la température envisagée. En d'autres termes, il faut répéter un calcul analogue à celui des gaz rares autant de fois que la molécule perturbatrice peut occuper d'états rotationnels différents.

On comprend dans ces conditions que les temps de calculs deviennent vite prohibitifs et que l'on puisse difficilement retenir un potentiel aussi élaboré que celui de BUCKINGHAM /73/.

Par mesure simplificatrice, nous n'avons donc conservé que les interactions prépondérantes de ce potentiel intermoléculaire, à savoir :

- dipôle, quadripôle
- quadripôle, quadripôle
- dipôle, dipôle-induit
- potentiel dispersif
- quadripôle, dipôle-induit

et écarté systématiquement les termes croisés existant dans les expressions correspondantes de $S_2(b)$.
En Annexe IV, on trouvera les expressions des C_p (termes qui apparaissent dans la formule n°1 du paragraphe IV.1.2) correspondant à ces interactions.

Dans un premier stade, pour bien pénétrer le mécanisme de la théorie générale, nous n'avons considéré que les chocs qui n'induisaient pas de transitions parmi les niveaux de la molécule perturbatrice, c'est-à-dire ceux pour lesquels $\Delta j_2 = 0$, ce qui donne pour une interaction p :

$$S_2^p(b) = \frac{C_p}{b^n} \left\{ \langle j_2 k_2 00 | j_2 0 \rangle^2 \right.$$

$$\left. \sum_{j_i'} \langle j_i k_i 00 | j_i' 0 \rangle^2 \, f_p(k) + (i \to f) \right\} + S_{2m}^p(b)$$

avec :

$$S_{2m}^p(b) = \frac{2C_p \, \phi_p}{b^n} (2j_i + 1)^{1/2} (2j_f + 1)^{1/2} \langle j_i k_i 00 | j_i 0 \rangle$$

$$\cdot \langle j_f k_f 00 | j_f 0 \rangle \, W(j_i j_f j_i j_f, 1 k_i) \langle j_2 k_2 00 | j_2 0 \rangle^2$$

Puisque ce calcul n'est fait qu'à titre indicatif, pour le simplifier davantage la moyenne sur j_2 a été prise, comme chez BIRNBAUM /2/, en posant :

$$| \langle j_2 k_2 00 | j_2 0 \rangle |^2 = \frac{1}{4}$$

ce qui évite d'envisager chacun des niveaux j_2 en particulier.

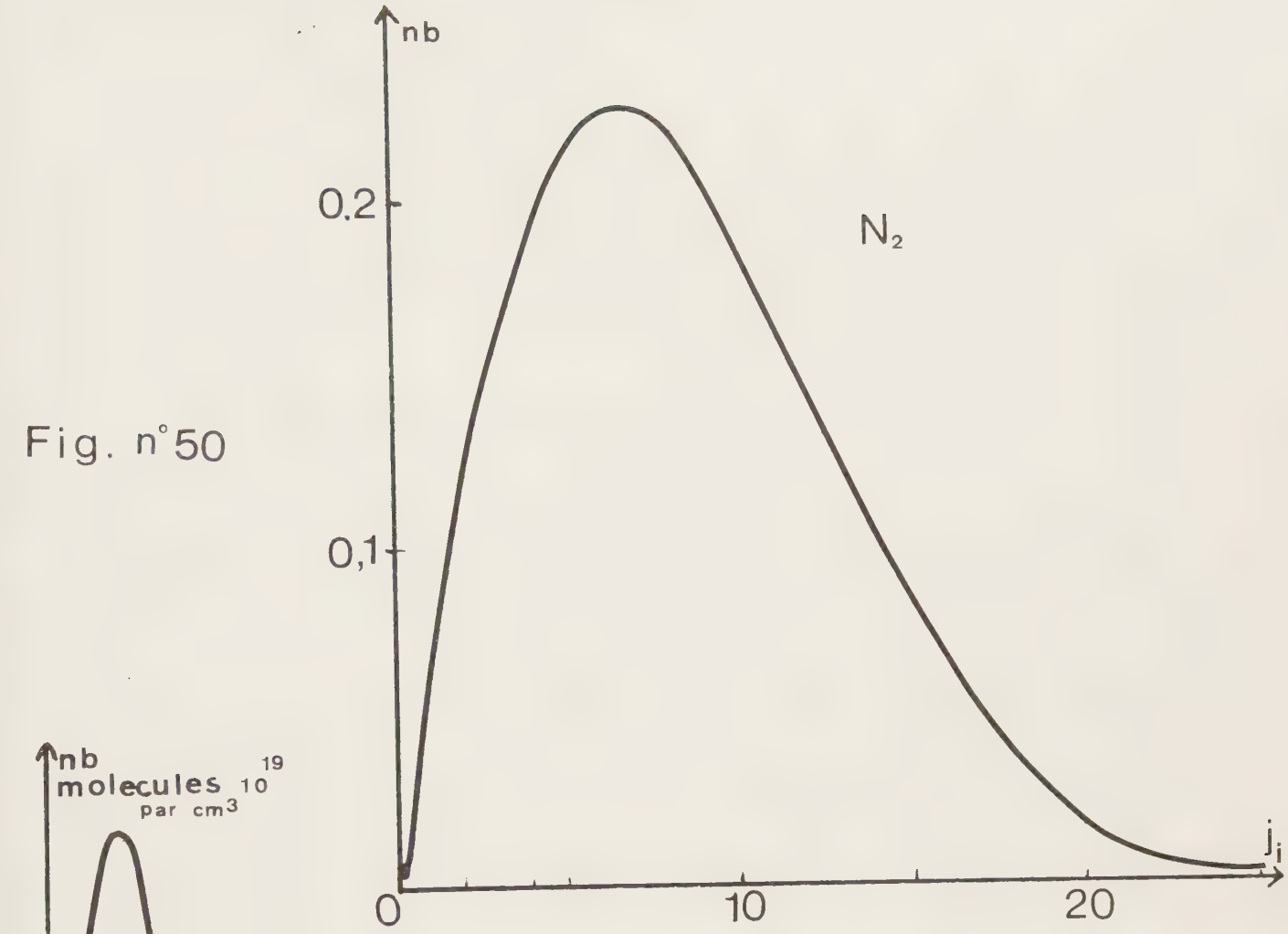
1.- Présentation des résultats

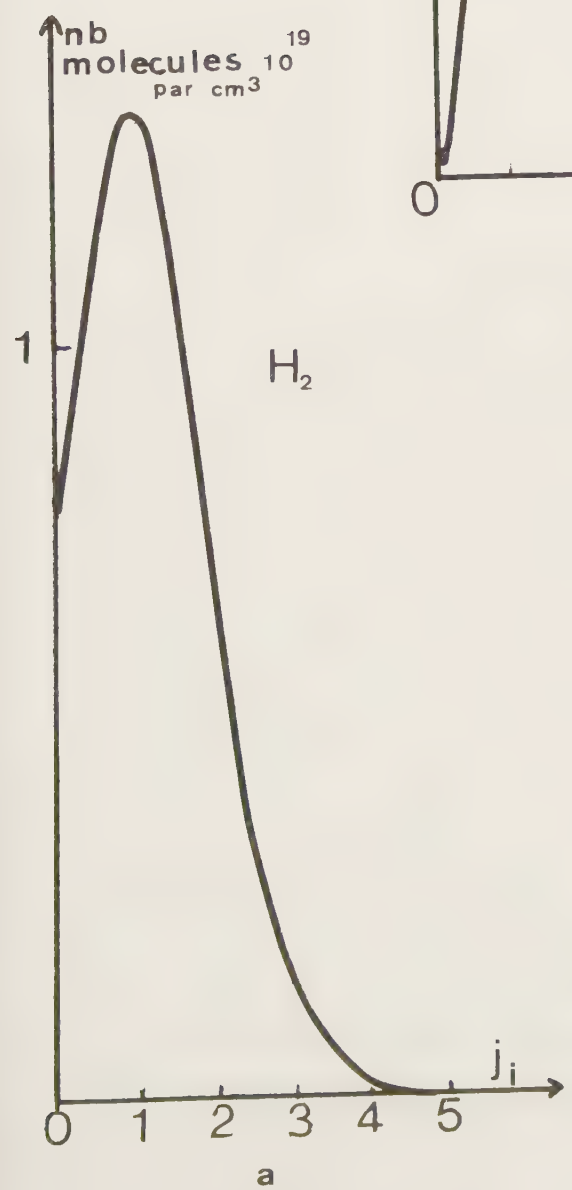
Sur le tableau n°9 sont rassemblés les résultats de ces calculs dans le cas du cut off d'Anderson pour H_2, D_2 et N_2.

Dans l'étape suivante, les deux approximations précédentes ont été supprimées et le calcul a été refait dans sa généralité.

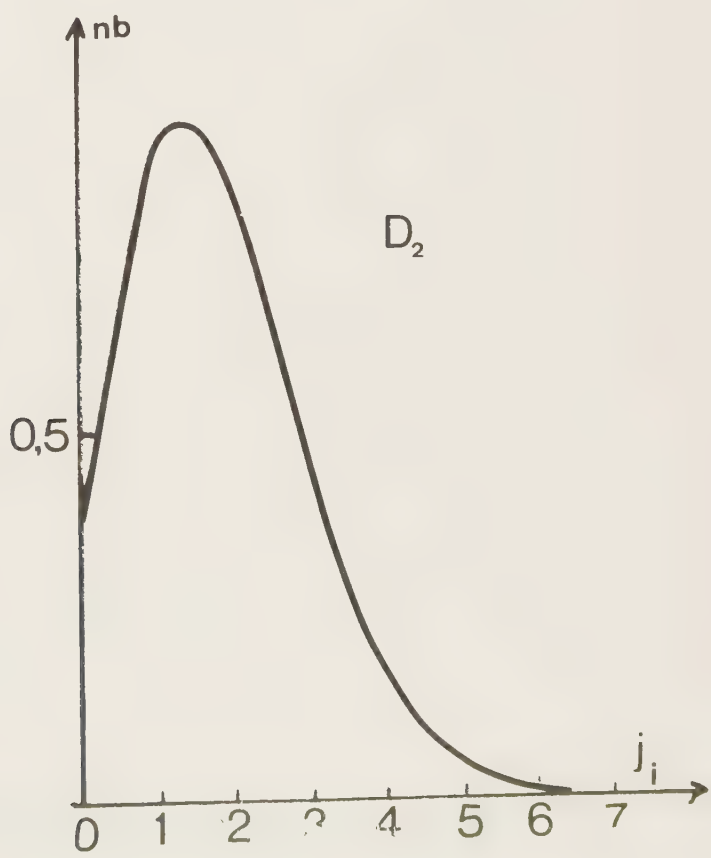
A cet effet, nous avons calculé et représenté sur les figures n°50a à c, les répartitions des molécules à 300 °K dans leurs divers niveaux de rotation. Ces répartitions montrent que les seuls niveaux qui peuvent contribuer efficacement aux demi-largeurs sont :

Fig. n°50


nb
0.2
0,1
N_2
j_i
0
10
20


nb
molecules 10^{19}
par cm^3
1
H_2
j_i
0 1 2 3 4 5

a


nb
0,5
D_2
j_i
0 1 2 3 4 5 6 7

- les dix premiers de H_2
- les douze premiers de D_2
- les vingt-cinq premiers de N_2.

Dans le tableau n°10 figurent les résultats de ces calculs.

2.- Commentaires sur ces tableaux

En comparant les tableaux n°9 et 10, on relève une divergence importante dans le comportement des demi-largeurs en fonction de j_i.

Dans le tableau n°9 ces demi-largeurs décroissent d'une manière monotone pour tous les perturbateurs;sur le tableau n°10, on remarque une remontée de la valeur de la demi-largeur de la raie j = 1 pour l'azote, et des raies j=3 et j = 4 pour le deutérium. Pour H_2 cette remontée se dessine mais semble se situer au-delà des cinq raies explorées.

La cause principale de cette remontée peut facilement être détectée, puisque le seul élément qui change entre ces deux tableaux est que, dans un cas, on néglige les transitions induites par les chocs entre les niveaux rotationnels de la molécule perturbatrice, alors que, dans l'autre, on en tient compte.

La position différente de cette remontée en fonction des j_i, pour chaque perturbateur, s'explique par l'examen du comportement de la variable k qui apparaît dans l'expression de $S_2(b)$ (voir formule n°2 du paragraphe IV.1.2.).

Comme la constante de rotation B_2 diffère d'un perturbateur à l'autre, puisqu'elle est égale à environ :

2 cm^{-1} pour l'azote
30 cm^{-1} pour le deutérium
60 cm^{-1} pour l'hydrogène,

k prendra des valeurs voisines de zéro pour des raies diffé-

ELARGISSEMENTS THEORIQUES DES RAIES DE HF PAR LES MOLECULES DIATOMIQUES HOMOPOLAIRES ($\Delta\nu_{1/2}$)

j_i	H_2	D_2	N_2
0	0,1064	0,084	0,063
1	0,0917	0,065	0,037
2	0,076	0,048	0,00
3	0,060	0,032	0,00
4	0,047	0,012	0,00

TABLEAU n°9

Valeurs calculées en supposant qu'il n'y ait pas de transitions induites par les chocs parmi les niveaux de la molécule perturbatrice en $cm^{-1}.Atm^{-1}$.

j_i	H_2	D_2	N_2
0	0,1178	0,091	0,116
1	0,105	0,078	0,0125
2	0,094	0,074	0,0108
3	0,087	0,076	0,074
4	0,085	0,080	0,038

TABLEAU N°10

Valeurs calculées dans le cadre de la théorie générale en $cm^{-1}.\ Atm^{-1}$

rentes de HF suivant le perturbateur utilisé. Les fonctions f(k) étant supérieures ou égales à un pour des valeurs de k proches de zéro, les raies pour lesquelles k prend ces valeurs voient leurs demi-largeurs augmenter. On peut d'ailleurs prévoir, approximativement la raie de la molécule active qui est la plus affectée par ce type de collision en utilisant une formule approchée pour la résonance /62/ :

$$j_i = \frac{B_2}{B_1} \frac{k_2}{k_1} j_{2max}$$

où: j_{2max} est le niveau de rotation le plus peuplé de la molécule perturbatrice

k_1, k_2 les ordres des harmoniques sphériques de l'interaction prépondérante.

Pour l'interaction dipôle quadripôle on a $k_1 = 1$ et $k_2 = 2$ ce qui entraîne un maximum à :

$j_i \simeq 1$ pour N_2

$j_i \simeq 4$ pour D_2

$j_i \simeq 5$ pour H_2

c'est bien ce que la théorie générale confirme : voir tableau n°10.

On peut donc en conclure : Lorsque les demi-largeurs des raies augmentent en fonction de j_i, cela signifie que des transitions induites par les chocs dans les molécules actives et perturbatrices sont sensiblement égales et de signes contraires : nous dirons alors que les collisions sont "résonnantes".

b) Comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques

1.- Cas de l'hydrogène

Sur la figure n°49d sont portées, d'une part,

nos valeurs expérimentales et, d'autre part, les valeurs théoriques qui figurent au tableau n°10. On voit que celles-ci sont nettement supérieures aux valeurs expérimentales, mais que les deux courbes ont cependant la même allure générale.

2.- Cas du deutérium (figure n°49e)

Pour rendre la comparaison plus facile, la courbe n°3 est tracée à partir du profil théorique par une affinité qui égalise les valeurs de la raie $j_i = 4$. Ce rajustement des résultats théoriques est quelquefois pratiqué : référence /92/ on trouvera un exemple d'utilisation du procédé employé.

La même remarque que pour l'hydrogène peut être formulée en ajoutant que le palier esquissé par les demi-largeurs expérimentales paraît bien confirmer l'existence de collisions résonnantes.

3.- Cas de l'azote (figure n°49f)

Toujours la même remarque sur les différences qui séparent les dimensions des demi-largeurs expérimentales et théoriques.

Le maximum trouvé théoriquement pour la raie $j_i=1$ apparaît aussi dans les résultats expérimentaux puisque la demi-largeur de cette raie est égale à celle de la raie $j_i=0$ confirmant ainsi la présence de collisions résonnantes.

Conclusion sur l'étude des gaz homopolaires

Le fait que les demi-largeurs que nous avons calculées soient toujours supérieures aux valeurs expérimentales est sans doute imputable au choix d'un potentiel d'interaction peu élaboré.

Ces diverses comparaisons font nettement ressortir que des collisions résonnantes se produisent dans les mé-

langes HF - molécules diatomiques que nous avons étudiés. L'existence de telles collisions n'avait pas été signalée expérimentalement, à notre connaissance, jusqu'à ce jour.

V.1.4. Elargissements des raies de HF par l'anhydride carbonique

Les calculs théoriques des élargissements des raies de HF par CO_2 ont été réalisés par GIRAUD /93/ dans le cadre de la théorie générale et de celui d'une approximation qui évite de prendre la moyenne sur les états quantiques de la molécule perturbatrice.

Les résultats de ces calculs, ainsi que nos valeurs expérimentales et celles de Schaw et Lovel en vibration rotation (proche infrarouge), sont portés sur la figure n°51. On voit qu'il n'existe pas de grands écarts entre ces différentes valeurs.

V.2. ETUDE DES ELARGISSEMENTS DE LA RAIE DE ROTATION A 19 cm^{-1} DE NH_3 PERTURBEE PAR DES GAZ RARES ETRANGERS COMPRIMES /95/

V.2.1. Etude expérimentale

a) La raison de notre choix

La molécule NH_3, toupie symétrique /96/, possède en infrarouge lointain un spectre de rotation constitué par des raies distantes sensiblement de 19 cm^{-1}.

La raie correspondant à la transition (0-1) est une raie isolée; les autres sont dédoublées par effet "tunnel", l'atome d'azote ayant la possibilité de traverser le plan formé par les trois atomes d'hydrogène /97/. Ce sont ces doublets qui nous ont servi de test de résolution au chapitre II. Leurs fréquences sont calculées dans la référence /98/.

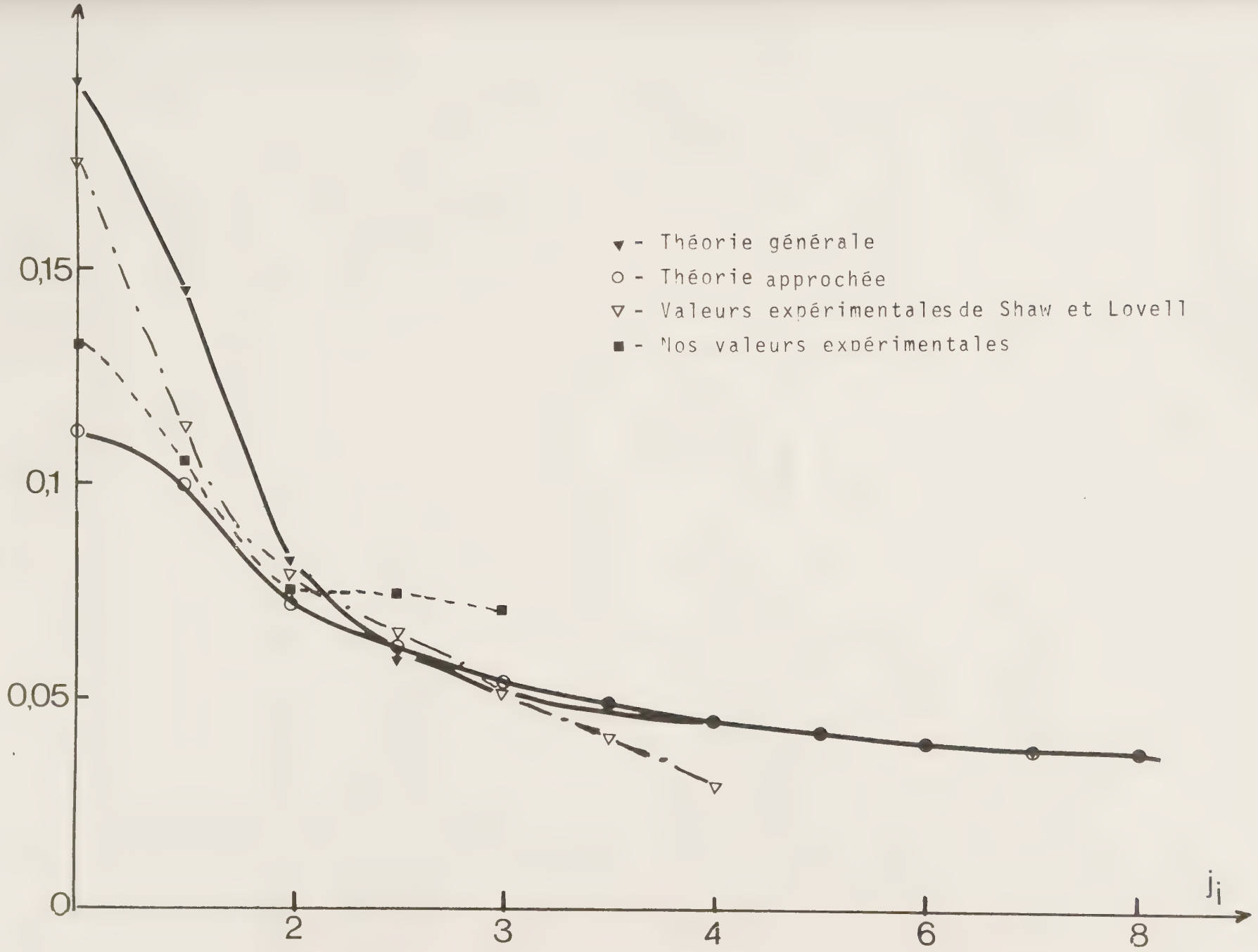

▼ - Théorie générale
○ - Théorie approchée
▽ - Valeurs expérimentales de Shaw et Lovell
■ - Nos valeurs expérimentales
0,15
0,1
0,05
0
2
3
4
6
8
j_i

Figure n° 51

Grâce aux grandes résolutions permises par les techniques microondes, les élargissements des raies d'inversion pure ont fait l'objet d'une étude très poussée /92/.

Certains doublets du spectre de rotation infrarouge lointain ont également été étudiés /99/, en faisant appel à des méthodes de simulation qui permettent de tenir compte du recouvrement des raies du doublet séparées d'environ 1,5 cm^{-1}.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux élargissements provoqués par des gaz étrangers sur la raie (0-1) qui, étant isolée, n'impose pas ces techniques de simulation. Elle est par ailleurs située dans un domaine peu accessible aux interféromètres, (les variations aléatoires de l'interférogramme se traduisent, lors du dépouillement du spectre par un bruit de fond particulièrement intense dans le domaine des basses fréquences) et dans lequel notre appareil est particulièrement performant.

b) Conditions expérimentales

- température stabilisée à 30 °C
- cuve de 10 cm de longueur utile
- fenêtres polyéthylène de 2 mm d'épaisseur
- pression partielle de NH_3 comprise entre 0,5 et 0,8 bar
- pression partielle du perturbateur comprise entre 0 et 10 bars.

Les colonnes (1) des tableaux n°11 et 12 font état des valeurs obtenues.

V.2.2. Etude théorique

Nous avons signalé les difficultés que l'on rencontre dans le calcul des élargissements par un perturbateur non sphérique. Pour une molécule active toupie symétrique, le calcul se complique encore davantage.

Cependant, dans le cas particulier de la raie (0-1) de NH_3, à cause de la condition $\Delta K = 0$ imposée par les règles de sélection et de la valeur particulière (zéro) de K pour cette raie, les expressions se ramènent à celles établies pour une molécule diatomique hétéropolaire.

Comme nous ne disposions pas des valeurs des hyperpolarisabilités parallèle et perpendiculaire de NH_3, nous avons retenu pour nos calculs le potentiel d'interaction de Birnbaum (Annexe IV) déjà utilisé dans le cas HF - Molécules homopolaires.

a) Perturbation par les gaz rares

Si le perturbateur est un gaz rare, le calcul s'effectue aisément. Les résultats obtenus sont rassemblés colonne (2) du tableau n°11.

A titre d'information, nous avons utilisé, sans la modifier, la théorie de Birnbaum /2/, bien qu'elle ne soit en principe applicable qu'au domaine des microondes. Elle admet en effet, que la variation d'énergie E induite par le choc est suffisamment faible pour que les fonctions f(k) intervenant dans $S_2(b)$ puissent, sans grande erreur, être prises égales à 1. Dans notre cas, une telle approximation va majorer les résultats trouvés: c'est ce que fait apparaître la colonne (3) du tableau n°11, le comportement particulier de l'hélium s'expliquant par une vitesse relative élevée du couple NH_3-He.

Le néon mis à part, la comparaison des résultats théoriques aux résultats expérimentaux ne fait pas ressortir de différences notables.

b) Perturbation par les molécules diatomiques homopolaires

La moyenne à prendre sur les états quantiques de

ELARGISSEMENTS DE LA RAIE (0-1) DE NH_3 ($\Delta\nu_{1/2}$ en $cm^{-1}.Atm^{-1}$)

perturbateur	(1)	(2)	(3)
He	0,031	0,029	0,028
Ne	0,040	0,022	0,026
A	0,040	0,031	0,040
Kr	0,047	0,033	0,044

TABLEAU n°11

Elargissements par les gaz rares

(1) Valeurs expérimentales
(2) Valeurs fournies par la théorie générale
(3) Valeurs fournies par la théorie simplifiée de Birnbaum.

perturbateur	(1)	(2)	(3)	(4)
H_2	0,070	0,088	0,085	0,096
D_2	0,080	0,077	0,075	0,083
N_2	0,100	0,096	0,107	0,112

TABLEAU n° 12

Elargissements par les molécules diatomiques homopolaires

(1) Valeurs expérimentales
(2) Valeurs théoriques obtenues en négligeant les transitions induites parmi les niveaux de la molécule perturbatrice
(3) Valeurs de la théorie de Birnbaum
(4) Valeurs de la théorie générale.

la molécule perturbatrice rend les calculs très compliqués.

Nous les avons effectués,

1- en négligeant les chocs qui n'induisent pas de transitions parmi les niveaux de la molécule perturbatrice, soit $\Delta_{j_2} = 0$ (colonne (2) du tableau n° 12)

2- en appliquant l'approximation de Birnbaum : $f(k) = 1$ (colonne (3) du tableau n° 12)

3- en nous servant de la théorie générale exempte des approximations ci-dessus.

On voit qu'il n'y a pas de grands désaccords entre les chiffres fournis par ces différents calculs.

Nos résultats expérimentaux concordent bien avec ceux de la théorie générale avec cependant une valeur expérimentale plus faible pour H_2 que pour D_2.

Conclusion

Les résultats expérimentaux de NH_3 sont mieux rendus par la théorie d'Anderson que ceux de HF. Comme HF et NH_3 diffèrent principalement par leur moment dipolaire et quadripolaire

$$\frac{\mu_{HF}}{\mu_{NH_3}} = \frac{1,73}{1,3} \quad ; \quad \frac{Q_{HF}}{Q_{NH_3}} = 2,6$$

on peut semble-t-il en déduire que la théorie d'Anderson s'applique relativement mal lorsque la molécule active possède un moment dipolaire et quadripolaire trop important.

§§§

CONCLUSION

Il est certain qu'une telle étude ne saurait être exhaustive tributaire qu'elle est du degré de technologie atteint lors de sa réalisation.

L'apparition dans un proche avenir de sources rayonnant en infrarouge lointain, accordables en fréquences, et basées sur les principes de l'optique non linéaire fournira sans doute les moyens d'atteindre, dans ce domaine spectral, des résolutions inconnues à ce jour et sans commune mesure avec celles que l'on obtient actuellement aussi bien avec des spectromètres qu'avec des interféromètres.

De telles résolvances permettront de déterminer non plus une seule grandeur, comme la demi-largeur, mais un profil spectral tout entier. L'observation de ce profil rendra alors peut être possible l'élaboration d'une théorie unifiée qui traduira tous les phénomènes observés.

Pour notre part nous nous sommes efforcés, avec les moyens dont nous avons pu disposer, de mener à bien une étude aussi complète que possible des élargissements des raies spectrales de rotation pure en infrarouge lointain. Nous avons tenté de nous libérer des contraintes imposées par un appareillage imparfait, que nous avons essayé d'améliorer et de compléter pour lui faire donner le maximum de ses performances.

Nos expériences sur HF ont permis de faire ressortir :

- un désaccord important entre théorie et expérience pour les perturbations apportées par l'hélium;
- un accord acceptable pour celles provoquées par l'argon et le krypton;
- la validation de la théorie d'Anderson par la mise en évidence expérimentale de l'existence, au moment du choc,

d'un échange d'énergie entre HF et les molécules diatomiques homopolaires.

L'étude faite sur l'ammoniac nous a amenés à conclure que la théorie d'Anderson paraît rendre bien compte des élargissements provoqués par les gaz étrangers comprimés, à condition que le moment dipolaire de la molécule active ne soit pas trop important.

Le champ d'étude ouvert à nos futures investigations se présente maintenant sous la forme d'un triptyque:

- poursuivre l'analyse des perturbations par la pression des raies de rotation pure d'autres molécules en faisant, de plus, intervenir des effets de température toujours délicats à réaliser dans ce domaine spectral à cause du manque de matériau satisfaisant pour les fenêtres des cuves. La molécule CO en particulier, serait intéressante à observer puisqu'on peut espérer étendre les mesures des demi-largeurs à ses raies de j_i élevés.

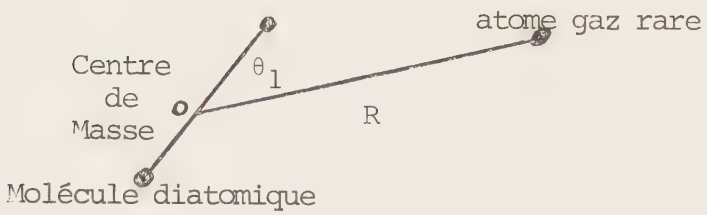
- modifier l'élément perturbateur en employant des champs magnétiques, électriques ou un rayonnement cohérent intense. L'intérêt de telles études est évident; ainsi, l'utilisation d'un rayonnement "laser" pour peupler des niveaux de rotation d'une molécule d'hydracide permettra probablement l'étude précise des collisions non élastiques intervenant dans les mélanges gazeux.

- Perfectionner l'appareillage pour rendre les études ci-dessus possibles et essayer de trouver des sources rayonnant en infrarouge lointain et accordables en fréquences.

Cet aperçu sur les possibilités offertes par l'observation des molécules simples en infrarouge lointain convaincra de l'intérêt que doit susciter la poursuite de telles études dont l'aboutissement permettra de mieux comprendre les mécanismes si complexes des interactions moléculaires.

ANNEXE I

TERMES DU POTENTIEL D'INTERACTION D'UNE MOLECULE LINEAIRE AVEC UN ATOME DE GAZ RARE



Termes d'induction

$$V_{\mu_1\ \alpha_2\ \mu_1} = -\frac{1}{2}\frac{\alpha_2\ \mu_1^2}{R^6}\ (3\cos^2\theta_1 + 1)$$

$$V_{\mu_1\ \alpha_2\ \theta_1} = -6\frac{\alpha_2\ \mu_1\ Q_1}{R^7}\cos^3\theta_1$$

Termes dispersifs

$$V_{\alpha_1\ \gamma_1\ \alpha_2\ \gamma_2} = -\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{1}{R^6}\alpha_1\alpha_2\left[1+\gamma_1\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_1 - \frac{1}{2}\right)\right]$$

$$V_{\alpha_2 A_{1//}} = -3\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_2\ A_{1//}}{R^7}\cos^3\theta_1$$

$$V_{\alpha_2 A_{1\perp}} = -2\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_2\ A_{1\perp}}{R^7}\left[3\cos\theta_1 - 2\cos^3\theta_1\right]$$

Les indices 1 et 2 se rapportent respectivement à la molécule active et perturbatrice.

μ = moment de dipôle permanent

Q = moment quadripolaire

α = polarisabilité

$A_{//}$ = polarisabilité parallèle
$A_{\perp}$ = polarisabilité perpendiculaire
γ = anisotropie
U = énergie d'ionisation

§§§

ANNEXE II

EXPRESSIONS DES CONTRIBUTIONS A LA FONCTION $S_2(b)$ DANS LE CAS DES PERTURBATIONS PAR LES GAZ RARES

Termes d'harmoniques sphériques d'ordre 1 :

$$\left(^{1,o}A_1\right)^2 = {}^{1,o}S_2(b)^{\mu_1\alpha_2Q_1} = \frac{27\pi^2}{128}\left(\frac{\mu_1\,\alpha_2\,Q_1}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\,M_3(k)$$

$$\left(^{1,o}A_2\right)^2 = {}^{1,o}S_2(b)^{\alpha_2 A_{1//}} = \frac{27\pi^2}{512}\left(\frac{U_1\,U_2}{U_1+U_2}\,\frac{\alpha_2\,A_{1//}}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\,M_3(k)$$

$$\left(^{1,o}A_3\right)^2 = {}^{1,o}S_2(b)^{\alpha_2 A_{1\perp}} = \frac{27\pi^2}{128}\left(\frac{U_1\,U_2}{U_1+U_2}\,\frac{\alpha_2\,A_{1\perp}}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\,M_3(k)$$

Termes d'harmoniques sphériques d'ordre 2 :

$$\left(^{2,o}A_1\right)^2 = {}^{2,o}S_2(b)^{\mu_1\alpha_2\mu_1} = \frac{21\pi^2}{2560}\left(\frac{\alpha_2\,\mu_1}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{10}}\,M_{1D}(k)$$

$$\left(^{2,o}A_2\right)^2 = {}^{2,o}S_2(b)^{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2} = \frac{189\pi^2}{10240}\left(\frac{U_1\,U_2}{U_1+U_2}\,\frac{\gamma_1\,\alpha_1\,\alpha_2}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{10}}\,M_{1D}(k)$$

Termes d'harmoniques sphériques d'ordre 3 :

$$\left(^{3,o}A_1\right)^2 = {}^{3,o}S_2(b)^{\mu_1\alpha_2\mu_1} = \frac{153\pi^2}{7168}\left(\frac{\mu_1\,\alpha_2\,Q_1}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\,M_4(k)$$

$$\left(^{3,o}A_2\right)^2 = {}^{3,o}S_2(b)^{\alpha_2 A_{1//}} = \frac{153\pi^2}{28672}\left(\frac{U_1\,U_2}{U_1+U_2}\,\frac{\alpha_2\,A_{1//}}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\,M_4(k)$$

$$\left(^{3,o}A_3\right)^2 = {}^{3,o}S_2(b)^{\alpha_2 A_{1\perp}} = \frac{17\pi^2}{1792}\left(\frac{U_1\,U_2}{U_1+U_2}\,\frac{\alpha_2\,A_{1\perp}}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{12}}\,M_4(k)$$

avec :

$$M_{1D}(k) = \sum_{j_i'} \langle j_i 200 | j_i' 0 \rangle^2 \; g_1(k) + \sum_{j_f'} \langle j_f 200 | j_f' 0 \rangle^2 \; g_1(k) + D$$

$$M_3(k) = \sum_{j_i'} \langle j_i 100 | j_i' 0 \rangle^2 \; g_3(k) + \sum_{j_f'} \langle j_f 100 | j' 0 \rangle^2 \; g_3(k)$$

$$M_4(k) = \sum_{j_i'} \langle j_i 300 | j_i' 0 \rangle^2 \; g_4(k) + \sum_{j_f'} \langle j_f 300 | j' 0 \rangle^2 \; g_4(k)$$

dans ces expressions :

$$D = (-1)^{j_i + j_f} \; 2 \left((2j_i+1)(2j_f+1) \langle j_i 200 | j_i 0 \rangle \langle j_f 200 | j_f 0 \rangle \right)^{1/2} \cdot W(j_i j_f j_i j_f, 12)$$

et W le symbôle de Racah.

La variable k est toujours donnée par la formule (2) du §.4.1.2.

$$k = \left| \frac{2\pi b}{v} \; B_1 \left(j_i' (j_i' + 1) - j_i (j_i + 1) \right) \right|$$

Les fonctions g par :

$$g_1(k) = (e^{-2k}/63) \left(2k^6 + 12 k^5 + 39 k^4 + 84 k^3 + 126 k^2 + 126 k + 63 \right)$$

$$g_3(k) = (e^{-2k}/225) \left(2k^6 + 18 k^5 + 81 k^4 + 228 k^3 + 414 k^2 + 450 k + 225 \right)$$

$$g_4(k) = (e^{-2k}/122400) \left(320 k^8 + 2560 k^7 + 11648 k^6 + 37632 k^5 \right.$$
$$\left. + 92544 k^4 + 175872 k^3 + 251136 k^2 + 244800 k + 122400 \right)$$

Termes venant du potentiel d'échange :

$$2,0S_2(b)^{ech}_{ech} = \frac{2}{5}\left(\frac{A_{ech}\,\gamma_1}{\hbar v}\right)^2 b^2\, M_{7D}$$

$$2,0S_2(b)^{\mu_1\alpha_2\mu_1}_{ech} = -\frac{\pi}{80}\,\frac{A_{ech}\,\gamma_1\,\alpha_2\,\mu_1^2}{(\hbar v)^2}\,\frac{1}{b^4}\,M_{8D}$$

$$2,0S_2(b)^{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2}_{ech} = -\frac{3\pi}{160}\,\frac{A_{ech}\,\gamma_1^2\,\alpha_2\,\alpha_2}{(\hbar v)^2}\,\frac{U_1\,U_2}{U_1+U_2}\,\frac{1}{b^4}\,M_{8D}$$

où :

$$A_{ech} = \left(\frac{4}{\pi}\,KT + d^{-6}\left(2\alpha_2\,\mu_1^2 + \frac{3}{4}\,\frac{U_1\,U_2}{U_1+U_2}\,(2+\gamma_1)\,\alpha_1\,\alpha_2\right)\right)\frac{\exp(d/a)}{1+\gamma_1}$$

a et d sont définis au chapitre IV, et :

$$M_{7D} = (D + \langle j_i 200 | j_i 0\rangle^2 + \langle j_f 200 | j_f 0\rangle^2)\; g_7(b/a)$$

$$M_{8D} = (D + \langle j_i 200 | j_i 0\rangle^2 + \langle j_f 200 | j_f 0\rangle^2)\; g_8(b/a)$$

avec :

$$g_7(b/a) = 2\,\frac{\pi a}{b}\left(1 - 3(a/b) + 12\,(a/b)^2\right)\exp(-\,2b/a)$$

$$g_8(b/a) = 3\sqrt{\frac{2a\pi}{b}}\left(3 - 4(a/b) + 12(a/b)^2\right)\exp(-\,b/a)$$

Formules pour le calcul des coefficients de Clebsch-Gordon

Coefficients de Clebsch-Gordon : Ils sont donnés par /63/ :

$$\langle jk_1 00 | j'0 \rangle = (-1)^{g+j'} \, (2j' + 1) \, \Delta(jk_1 j') \, \frac{g!}{(g-j)!\,(g-k_1)!\,(g-j')!}$$

où

$$2g = j + k_1 + j'$$

et

$$\Delta(jk_1 j') = \left[\frac{(j + k_1 - j')!\,(j - k_1 + j')!\,(-j + k_1 + j')!}{(j + k_1 + j' + 1)!} \right]^{1/2}$$

De plus, les règles de sélection des transitions dipolaires font que :

$$j_f = j_i + 1$$

celles de l'addition vectorielle entraînent que :

$$|j - k_1| < j' < j + k_1$$

j' étant un entier positif, toutes les valeurs qu'il peut prendre sont ainsi déterminées.

Coefficients de Racah : La formule générale de ces coefficients s'écrit:

$$W(j_1 - 1, j_1, j_2 - 1, j_2 ; 1, L) = (-1)^{j_1 + j_2 - L}$$

$$\cdot \left[\frac{(L+j_1 + j_2 + 1)\,(L+j_1+j_2)\,(-L+j_1+j_2)\,(-L+j_1+j_2-1)}{4\,(2j_1+1)\,j_1\,(2j_1-1)\,(2j_1+1)\,(2j_2+1)\,(2j_2+1)\,j_2\,(2j_2-1)} \right]^{1/2}$$

ANNEXE III

MARCHE A SUIVRE POUR OBTENIR LA VALEUR DES DEMI-LARGEURS

Par mesure simplificatrice, nous nous placerons dans le cas de la trajectoire rectiligne, avec cut off d'Anderson, sans potentiel d'échange.

Nous savons que :

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{n\, v\, \sigma_r}{2\pi c}$$

avec

$$\sigma_r = \pi b_o^2 + \int_{b_o}^{\infty} 2\pi b\, S_2(b)\, db$$

et

$$S_2(b) = \sum_{ij} {}^{k_1,o}A_i \cdot {}^{k_1,o}A_j$$

Un terme de $S_2(b)$ peut se représenter par :

$$S_2(b) = cst \left(\sum_{j_i'} \langle j_i k_1 00 | j_i' 0 \rangle \frac{g(k)}{b^n} + (i \to f) \right)$$

Les opérations à effectuer pour avoir $S_2(b)$ correspondant à un b donné, sont les suivantes :

- calculer les différents coefficients des A_i
- déterminer pour les j_i et j_f de la raie observée les valeurs des coefficients de Clebsch-Gordon et de Racah intervenant dans M_{1D}, M_3 et M_4
- Calculer pour une valeur permise de j_i'

$$k = \frac{2\pi b}{v} \left| B_1 \left[j_i' (j_i' + 1) - j_i (j_i + 1) \right] \right|$$

porter cette valeur de k dans g_1, g_3, g_4

- refaire la même séquence pour j'_f
- répéter le même processus pour toutes les valeurs possibles de j'_i et j'_f
- former M_{1D}, M_3, M_4 et en déduire $S_2(b)$.

La détermination de $\Delta\nu_{1/2}$ nécessite la connaissance de b_o; celui-ci s'obtient par approches successives en calculant les valeurs numériques des termes de la suite :

$$S_2(a + h) \ , \ S_2(a + 2h), \ ..... \ , S_2(a + nh), ...$$

jusqu'à ce que $S_2(a + (n' + 1)\ h)$ soit inférieur à un.

Le calcul est repris à partir de l'abscisse $(a + n'h)$ avec un pas deux fois plus petit et ce, jusqu'à ce que la valeur de b_o soit connue à 1/100 Å près.

Pour obtenir σ_r, il suffit de remplacer b_o par sa valeur dans l'expression suivante :

$$\sigma_r = \pi b_o^2 \left\{ 1 + \sum_{\substack{\text{toutes les interactions envisagées}}} \text{cst} \frac{1}{b_o^n} \left(\sum_{j'_i} \langle j\ k\ 00 | j'0 \rangle^2\ G(k_o) + (i \to f) \right) \right\}$$

où

$$G(k_o) = \int_{b_o}^{\infty} \frac{2\pi b\ g(k)\ db}{b^n}$$

Expressions des G(k)

$$G_1(k) = \frac{e^{-2k}}{252} \left(8k^5 + 36k^4 + 84k^3 + 126k^2 + 126k + 63 \right)$$

$$G_3(k) = \frac{e^{-2k}}{225} \left(2k^5 + 13k^4 + 42k^3 + 81k^2 + 90k + 45 \right)$$

$$G_4(k) = \frac{e^{-2k}}{7650} \left(20k^7 + 130k^6 + 468k^5 + 118k^4 + 2238k^3 + 3159k^2 + 3060k + 1530 \right)$$

La contribution à la valeur de σ_r des termes du potentiel d'échange s'écrit :

$$\pi b_o^2 \left[\text{cst } 1 \cdot b_o^2 \, G_7(b_o/a) + \text{cst } 2. \frac{1}{b_o^4} G_8(b_o/a) \right]$$

où :

$$G_7(b_o/a) = 4a\pi \left(\frac{a}{2} b_o^2 - a^2 b_o + \frac{11}{2} a^3 \right) . \exp(-2b_o/a)$$

$$G_8(b_o/a) = 6\sqrt{2\pi} \frac{1}{b_o^2} \left[3 \left(\frac{a}{b_o}\right)^{3/2} - \frac{29}{2} \left(\frac{a}{b_o}\right)^{5/2} + \frac{309}{4} \left(\frac{a}{b_o}\right)^{7/2} \right] \exp(- b_o/a)$$

§§§

ANNEXE IV

EXPRESSIONS RELATIVES AUX CALCULS DES DEMI-LARGEURS DANS LE CAS DE HF PERTURBE PAR DES MOLECULES HOMOPOLAIRES ET DANS CELUI DE NH_3

type d'interaction	n	k_1	k_2	C_p	$f_p(k)$
dipôle-quadripôle	6	1	2	$\frac{16}{45}\left(\frac{\mu_1 Q_2}{h\nu}\right)^2$	$f_2(k)$
quadripôle-quadripôle	8	2	2	$\frac{16}{25}\left(\frac{Q_1 Q_2}{h\nu}\right)^2$	$f_3(k)$
dipôle-dipôle induit	10	2	0	$\frac{21\pi^2}{2560}\left(\frac{\mu_1 \alpha_2}{h\nu}\right)^2$	$g_1(k)$
dispersion (a)	10	2	0	$\frac{189}{10240}\left(\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_1\alpha_2\gamma_1}{h\nu}\right)^2$	$g_1(k)$
(b)	10	2	2	$\frac{11319\ \pi^2}{1229.10^3}\left(\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2}{h\nu}\right)^2$	$g_2(k)$
quadripôle-dipôle induit (a)	12	1	0	$\frac{27}{128}\left(\frac{\mu_1 Q_1 \alpha_2}{h\nu}\right)^2$	$g_3(k)$
(b)	12	3	0	$\frac{153\ \pi^2}{7168}\left(\frac{\mu_1 Q_1 \alpha_2}{h\nu}\right)^2$	$g_4(k)$

Les fonctions g_1, g_3 et g_4 sont les mêmes que celles de l'Annexe II; les fonctions f_2 et f_3 ainsi que leurs fonctions primitives telles qu'elles sont définies en Annexe III figurent sous formes tabulées référence /59/. g_2 et sa primitive s'écrivent :

$$g_2(k) = (e^{-2k}/5031)\left(54k^8 + 216k^7 + 668k^6 + 1740k^5 + 3876k^4 + 7176k^3 + 10296k^2 + 10062k + 5031\right)$$

$$G_2(k) = (e^{-2k}/20124)\left(216k^7 + 756k^6 + 1916k^5 + 1362k^4 + 2444k^3 + 3458k^2 + 10062k + 5031\right)$$

BIBLIOGRAPHIE

/1/ P.W. ANDERSON
Phys. Rev. 76, p.647 (1949)

/2/ G. BIRNBAUM
Avd. in Chem. Phys., n°12, p.487 (1967)

/3/ K.D. MOLLER - W.G. ROTHSCHILD
Far infrared spectroscopy Wiley Intersciences (1971)

/4/ A. HADNI
L'infrarouge lointain, Presses Universitaires de France (1969)

/5/ T.K. Mc CUBBIN - W.M. SINTON
J.O.S.A., 42, n°2, p.113 (1952)

/6/ H. YOSHINAGA - Y. YAMADA
Sc. of light, 2, 18 (1952)

/7/ A. HADNI - C. JANOT
Revue d'Optique, n°10, p.451 (1960)

/8/ V. LORENZELLI
Rev. D'Optique, n°3, p.129 (1963)

/9/ K.D. MOLLER - V.P. TOMASELLI - L.R. SKUBE - B.K. Mc KENNA
J.O.S.A., 55, n°10, p.1233 (1965)

/10/ F.K. KNEUBUHL - J.F. MOSER - H. STEFFEN
J.O.S.A., 56, n° 6, p.760 (1966)

/11/ I.G. NOLT - R.D. KIRBY - C.D. LYTLE - A.J. SIEVERS
Appl. Opt. 8, n°2, p.309 (1968)

/12/ A.R.H. COLE - A.A. GREEN - G.A. OSBORN - G.D. REECE
Appl. Opt. 9, n°1, p.23 (1970)

/13/ I.F. SILVERA - G. BIRNBAUM
Appl. Opt. 9, n°3, p.617 (1970)

/14/ E. DECAMPS
Thèse, Nancy (1963)

/15/ E.D. NELSON - J.Y. WONG
Appl. Opt. 6, n°7, p.1259 (1967)

/16/ L. GENZEL - W. UKHARDT
Z. Phys. 139, 578 (1954)

/17/ V.N. MURZIN - A.I. DEMSHINA
Opt. and Spectr. 6, 467 (1962)

/18/ P.L. RICHARDS - M. TINKHAM
Phys. Rev. 119, 2, 575 (1960)

/19/ K. KUBO - Y. MOCHIDA
Jap. J. of Appl. Phys. vol.4, sup.1, 372 (1965)

/20/ T. SAKURAI - S.I. TAKAHASHI
Jap. J. of Appl. Phys. vol.4, sup.1, 358 (1965)

/21/ P.L. RICHARDS
J.O.S.A. 54, p.1474 (1964)

/22/ W.J. HURLEY
J. of Chem. Education, 43, 236 (1966)

/23/ R.T. HALL - D. VRABEC - J.M. DOWLING
Appl. Opt. 5, 1147 (1966)

/24/ R.C. MILWARD
Infrared Phys., 9, 59 (1969)

/25/ R.B. SANDERSON - H.E. SCOTT
Appl. Opt. 10, 5, 1097 (1971)

/26/ G. BACHET - R. COULON
J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer. 11, 1827 (1971)

/27/ W.G. FASTIE
J.O.S.A. 42, n°9, 647 (1952)

/28/ P. DELORME
Thèse, Paris (1963)

/29/ D.E. WILLIAMSON
J.O.S.A. 42, 10, 712 (1952)

/30/ E.V. LOWENSTEIN - D.C. NEWELL
J.O.S.A. 59, 4, 407 (1969)

/31/ P. MARTEAU
Thèse Paris (1972)

/32/ R.A. OETJEN - W.H. HAYNIE - W.M. WARD - R.L. HANSLER - H.E. SCHAUWECKER - E.E. BELL
J.O.S.A. 42, n°8, p.559 (1952)

/33/ A. HADNI
Thèse Paris (1956)

/34/ K.D. LANE - J.T. SKINNER - E.B. BRADLEY
Canad. Spectr. 15, 3, 72 (1972)

/35/ H.M. RANDALL - F.A. FIRESTONE
Rev. Sc. Instr. 9, 404 (1938)

/36/ J. LECOMTE
Le Spectre infrarouge, Presses Universitaires de France (1948)

/37/ A. HADNI - C. JANOT - E. DECAMPS
Rev. D'Optique, 38, 9-10, 463 (1959)

/38/ G. OUDOT
Thèse 3ème cycle, Marseille (1970)

/39/ D.E. Mc CARTHY
J.O.S.A. 57, 5, 699 (1967)

/40/ UNICAM
Doc. Techn.

/41/ P. QUINTARD - P. DELORME
Rev. Phys. Appl. 2, 255 (1967)

/42/ A. MITSUISHI - Y. OTSUKA - S. FUJITA - H. YOSHINAGA
Jap. J. Appl. Phys. 2, 9, 574 (1963)

/43/ Y. YAMADA - A. MITSUISHI - H. YOSHINAGA
J.O.S.A. 52, 1, 17 (1962)

/44/ N. MARCUVITZ
Waveguide Handbook Mit Rad. Lab. Series Boston technical publishers (1964)

/45/ P. QUINTARD - C. BELORGEOT - Y. GILIBERT - P. DELORME
Nouv. Rev. Opt. Appl. 2, n°6, 327 (1971)

/46/ A. HADNI
Communication privée

/47/ J.M. ROUBEROL - M. TONG - J.M. ALEXANDRE
Rapport DGRST n°6801.158/002127501 (1970)

/48/ J.M. DOWLING
J. Quant. Spectr. Rad. Trans. 9, 1613 (1969)

/49/ P. BOUSQUET
Spectroscopie instrumentale, Dunod Université Paris (1969)

/50/ W.S. BENEDICT - R. HERMAN - G.E. MOORE - S. SILVERMAN
Canad. J. Phys., 34, 830 (1956)

/51/ J.R. NIELSEN - V. THORNTON - E.B. DALE
Rev. Mod. Phys. 16, 307 (1944)

/52/ R.N. JONES - R. VENKATARAGHAVAN - J.W. HOPKINS
Spectrochim. Acta 23A, 925 (1967)

/53/ P.A. JANSSON
J. Opt. Soc. Am. 60, 5, 184 (1970)

/54/ P.H. Van CITTERT
Z. Phys. 69, 298 (1931)

/55/ P.A. JANSSON - R.H. HUNT - E.K. PLYLER
J. Opt. Soc. Am. 60, 5, 596 (1970)

/56/ H. MINEUR
Technique de calcul numérique, Librairie Polytechnique Ch. Béranger, Paris (1952)

/57/ H. MARGENAU - W.W. WATSON
Rev. Mod. Phys. 8, 22 (1936)

/58/ R.G. GORDON
J. Chem. Phys. 44, n°8, 3083 (1966)

/59/ C.J. TSAO - B. CURNUTTE
J. Quant. Spectr. Rad. Trans. 2, 41 (1962)

/60/ P. ISNARD
Thèse 3ème cycle Paris (1971)

/61/ T. KAHAN
Précis de Physique théorique moderne t.2, vol.1 Presses Universitaires de France (1968)

/62/ M. GIRAUD
Thèse, Marseille (1972)

/63/ L.C. BIEDENHARN - J.M. BLATT - M.E. ROSE
Rev. Mod. Phys. 24, n°4, 249 (1952)

/64/ G. RACAH
Phys. Rev. 61, 186 (1942)

/65/ (a) KRISHNAJI - S.L. SRIVASTAVA
J. Chem. Phys. 42, n°5, 1546 (1965)

(b) KRISHNAJI - S.L. SRIVASTAVA
J. Chem. Phys. 41, n°8, (1964)

/66/ D. ROBERT -M. GIRAUD - L. GALATRY
J. Chem. Phys. 51, n°5, 2192 (1969)

/67/ J. FIUTAK - J. Van KRANENDONK
Canad. J. Phys. 41, 21 (1963)

/68/ KRISHNAJI - S.L. SRIVASTAVA
Canad. J. Phys. 43, n°4, 1345 (1965)

/69/ R.M. HERMAN - R.H. TIPPING
J. Quant. Spectr. Rad. Trans. 10, 881 (1970)
J. Quant. Spectr. Rad. Trans. 10, 897 (1970)

/70/ J.O. ARTMAN - J.P. GORDON
Phys. Rev. 96, n°5, 1237 (1954)

/71/ J. POURCIN - G. BACHET - R. COULON
C.R. Acad. Sc. t.264 B, 975 (1967)

/72/ D.H. RANK - D.P. EASTMAN - B.S. RAO - T.A. WIGGINS
J. Molec. Spectr. 10, 34 (1963)

/73/ A.D. BUCKINGHAM
Adv. Chem. Phys. 12, 107 (1967)

/74/ P. BARCHEWITZ
Spectroscopie infrarouge, Gauthier-Villars (1961)

/75/ W.F. HERGET - W.E. DEED - NM. GAILAR - R.J. LOVELL - A.H. NIELSEN
J. Opt. Soc. Am. 52, n°10, 1113 (1962)

/76/ R.J. LOVELL - W.F. HERGET
J.O.S.A., 52, n°12, 1374 (1962)

/77/ B. OKSENGORN
Spectrochim. Acta, 19, 541 (1963)

/78/ J.H. JAFFE - A. ROSENBERG - M.A. HIRSHFELD
J. Chem. Phys. 43, n°5, 1525 (1965)

/79/ M. ATWOOD - H. VU
C.R. Acad. Sc. 260, 4969 (1965)

/80/ B.M. SHAW - R.J. LOVELL
J.O.S.A. 59, n°12, 1598 (1969)

/81/ T.A. WIGGINS - N.C. GRIFFEN - E.M. ARLIN - D.L. KERSTETTER
J. Molec. Spect. 36, 77 (1970)

/82/ U.G. DESAI - N.M. GAILAR - R.J. LOVELL
J.O.S.A. 65, n°5, 573 (1971)

/83/ A.A. MASON - A.H. NIELSEN
J.O.S.A. 57, n°12, 1464 (1967)

/84/ P. MARTEAU - H. VU - B. VODAR
J. Phys. Appl. 26, 215 A (1965)

/85/ G. BACHET
C.R. Acad. Sc. 274, 1319 (1972)

/86/ A. ROSENBERG - G. BIRNBAUM
J. Chem. Phys. 52, n°2, 683 (1970)

/87/ H.A. GEBBIE - N.W.B. STONE
Proc. Phys. Soc. 82, 309 (1963)

/88/ J. POURCIN - R. ROMANETTI
Infrared Phys. 13, 161 (1973)

/89/ G. BACHET
C.R. Acad. Sc. 276, 307 (1973)

/90/ M. GIRAUD - D. ROBERT - L. GALATRY
J. Chem. Phys., 53, n°1, 352 (1970)

/91/ H. VU
Thèse, Paris (1960)

/92/ R.L. LEGAN - J.A. ROBERTS - E.A. RINEHART - C.C. LIN
J. Chem. Phys. 43, n°12, 4337 (1965)

/93/ M. GIRAUD - D. ROBERT - L.GALATRY
J. Chem. Phys., 57, n°1, 144 (1972)

/94/ W.B. NIELSEN - R.G. GORDON
J. Chem. Phys., 58, 4131 et 4149 (1973)

/95/ G. BACHET
J. Quant. Spectr. Rad. Trans. (accepté pour publication)

/96/ G. HERZBERG
Molecular spectra and molecular structure, D.Van Nostrand Comp.

/97/ G.H. TOWNES - A.L. SCHAWLOW
Microwave spectroscopy, Mc. Graw Hill Book Comp. London (1955)

/98/ D.H. MARTIN
Spectroscopic technics, North-Holland publishing company Amsterdam (1967)

/99/ A. LIGHTMAN - A. BEN REUVEN
J. Quant. Spectr. Rad. Trans. 12, 449 (1973)

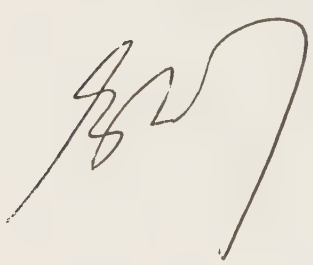
/100/ J.O. HIRSHFELDER - C.F. CURTISS - R.B. BIRD
Molecular theory of gases and liquids, John Wiley and Sons New-York (1954)

/101/ HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS
The Chemical rubber Co, Cleveland Ohio (1965)

/102/ D.E. STOGRYN - A.P. STOGRYN
Mol. Phys., 11, 371 (1966)

§§§

Vu et permis d'imprimer

Le Vice Président

M.DUSSARDIER